



Universidade do Minho

Escola de Engenharia

Escola de Ciências

João Nuno Oliveira Gomes de Matos

**Estudo das propriedades mecânicas
em filmes nanocompósitos
multifuncionais**

Tese de Mestrado

Ciclo de Estudos Integrado Conducente ao Grau
de Mestre em Engenharia Mecânica

Trabalho efectuado sob a orientação do

Professor Doutor José Manuel Ramos Gomes

Co-Orientador:

Doutor Marc Torrell Faro

Guimarães 2011

DECLARAÇÃO

Nome: JOÃO NUNO OLIVEIRA GOMES DE MATOS

Endereço electrónico: joao_nuno_07@hotmail.com

Telefone: 912914067

Número do bilhete de identidade: 13028231

Título de Dissertação ☐ / Tese ☐

ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS EM FILMES NANOCOMPÓSITOS
MULTIFUNCIONAIS

Orientador(es):

José Manuel Ramos Gomes, Marc Torrell Faro

Ano de conclusão: 2011

Designação do Mestrado ou do Ramo do conhecimento do Doutoramento:

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO
APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO
ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.**

Universidade do Minho, ____/____/____

Assinatura: _____

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço aos meus orientadores que me acompanharam durante este último ano, Doutor Marc Torrell, Professor Doutor José Manuel Ramos Gomes, Professor Doutor José Filipe Vilela Vaz e Professor Doutor Cristiano Simões de Abreu pelo incansável apoio prestado ao longo do trabalho.

Gostaria de agradecer à Fundação para a Ciência e Tecnologia, através do Projecto PTDC/CTM/70037/2006, no âmbito do qual esta tese foi realizada.

Ao senhor Vítor Neto pelo apoio prestado no fabrico do porta-amostras.

Ao senhor Sérgio Carvalho e ao senhor Miguel Abreu pela ajuda prestada nos testes tribológico e trabalho desenvolvido nos laboratórios do Departamento de Engenharia Mecânica.

A todos os meus colegas de curso que sempre me acompanharam ao longo destes 5 anos e a todos os novos que conheci nesta ultima etapa.

À Sylvia Queirós que sempre esteve ao meu lado.

E por último aos meus pais que sempre acreditaram em mim e que me deram desde sempre todo o apoio e meios necessários para esta minha caminhada a eles em especial o meu muito obrigado!

Dedico a todos os meus familiares e amigos

RESUMO

O objectivo deste trabalho consistiu em caracterizar o comportamento tribológico de filmes finos nanocompósitos com nanopartículas de ouro dispersas numa matriz dieléctrica de óxido de titânio (TiO_2). Foram efectuadas duas deposições em amostras com diferentes concentrações de ouro, sobre as quais foram efectuados recozimentos térmicos de 300 e 500°C. Foram medidas a cor e reflectividade de cada amostra e relacionadas com a concentração de ouro e a importância para as propriedades ópticas.

O principal foco incidiu sobre as variações do coeficiente de atrito, taxa de desgaste e sobre a generalidade das restantes características que resultam da modificação da morfologia dos filmes finos em função dos diferentes recozimentos efectuados em vácuo a temperaturas cada vez mais elevadas. Nestas últimas características deu-se particular interesse à formação dos aglomerados de ouro, ao aumento do tamanho de grão e da cristalização da matriz dieléctrica de óxido de titânio e a sua relação com as alterações no comportamento tribológico.

ABSTRACT

The aim of this work is to demonstrate the tribological behavior of thin film nanocomposites consisting of gold nanoparticles dispersed in a dielectric matrix of TiO_2 . Two series of depositions with different concentrations of gold are carried out on samples, on which are conducted thermal annealing's at 300 and 500° C. The samples color and reflectivity were measured and related to the concentration of gold, allowing the optimization of the optical properties

The main focus was given to the changes in the friction coefficient and wear rate, the overall tribological features resulting from the morphological changes induced by annealing experiments in vacuum, at increasing temperatures. In particular, the gold clustering, the increase of grain size and the crystallization of the TiO_2 dielectric matrix were correlated with the changes in the tribological parameters.

PALAVRAS-CHAVE

Filmes finos

Nanocompósitos

Efeito ressonância de plasmão

Tribologia

Atrito

Desgaste

KEYWORDS

Thin films

Nanocomposites

Plasmon effect

Tribology

Friction

Wear

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1.1
1.1	Generalidades.....	1.1
1.2	Objectivos deste trabalho	1.3
1.3	Estrutura da tese	1.3
2	ESTADO DA ARTE.....	2.4
2.1	Princípio e funcionamento do efeito de ressonância de plasmão de superfície	2.4
2.2	Materiais nanocompósitos	2.5
2.3	Tecnologia de filmes finos	2.5
2.4	Caracterização tribológica de filmes finos.....	2.7
3	TÉCNICA DE PREPARAÇÃO DOS FILMES FINOS DE TiO_2/Au.....	3.9
3.1	Pulverização catódica	3.9
3.1.1	Princípios da pulverização catódica.....	3.9
3.1.2	Pulverização reactiva em magnetron	3.11
3.1.3	Substratos utilizados	3.14
3.1.4	Parâmetros da deposição	3.14
3.2	Tratamento térmico.....	3.16
4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	4.17
4.1	Colorimetria e espectrofotometria	4.17
4.1.1	Espaço de cor CIELab	4.17
4.1.1	Espectrofotometria	4.18
4.2	Espectrometria de Retrodispersão de Rutherford.....	4.21
4.3	Microscopia electrónica de varrimento (SEM)	4.22
4.4	Difracção de Raios-X (XRD)	4.23
4.5	Microscopia de força atómica (AFM)	4.24
4.6	Microscopia electrónica de transmissão (TEM).....	4.27
4.7	Testes tribológicos	4.28
4.7.1	Construção de um porta-amstras para os testes tribológicos	4.29
4.7.2	Preparação das amostras	4.29

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	5.30
5.1	Colorimetria	5.30
5.2	Reflectividade.....	5.31
5.3	Composição atômica.....	5.34
5.4	Espessura e morfologia	5.36
5.5	Caracterização estrutural: difracção de raios-X (XRD)	5.38
5.5.1	Série A	5.38
5.5.2	Série B.....	5.39
5.6	Tamanho de grão.....	5.39
5.7	Caracterização morfológica: Microscopia de transmissão de electrões (TEM)	5.40
5.8	Comportamento tribológico	5.42
5.8.1	Evolução do coeficiente de atrito.....	5.42
5.8.2	Mecanismos de desgaste	5.47
5.8.3	Rugosidade Superficial	5.57
5.8.4	Coeficiente de desgaste	5.59
6	CONCLUSÕES.....	6.61
	BIBLIOGRAFIA	6.63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Vitral de catedral romana	1.1
Figura 2.1 - Lycurgus cup (Museu Britânico, Londres)	2.4
Figura 3.1 - Representação esquemática do processo de pulverização catódica ...	3.10
Figura 3.2 - Campos aplicados e movimento dos electrões no magnetron planar ..	3.12
Figura 3.3 - Tipos de magnetrons e como conseguem fixar o plasma.....	3.12
Figura 3.4 - Representação esquemática do alvo de Titânio com os pellets de ouro ..	3.15
Figura 3.5 - Ciclo térmico efectuado nas amostras	3.16
Figura 4.1 - Representação do espaço de cor CIELab no espaço	4.17
Figura 4.2 - Espectrofotómetro utilizado para analisar a cor e reflectividade das amostras.....	4.18
Figura 4.3 - Reflexão, absorção e transmissão da luz através de dois meios	4.18
Figura 4.4 - Representação esquemática de um espectrofotómetro	4.20
Figura 4.5 – Em cima, partículas passando pelo material; Em baixo, partículas deflectidas	4.21
Figura 4.6 – a) Topografia e morfologia de uma amostra em SEM; b) Equipamento SEM presente na Universidade do Minho.....	4.22
Figura 4.7 - Representação esquemática de AFM	4.24
Figura 4.8 - Representação da “bearing area curve”	4.25
Figura 4.9 – Imagem obtida por TEM de um grão de aço austenítico	4.27
Figura 4.10 - Tribómetro CETR UMT-2 utilizado nos testes tribológicos	4.28
Figura 4.11 - Porta-amostras construído para a realização dos ensaios tribológicos e parafusos de fixação	4.29
Figura 4.12 - Tribómetro CETR equipado com o porta-amostras construído.....	4.29
Figura 5.1 - Variação da cor, em função do tratamento térmico para a série com 10 pellets de ouro.....	5.30
Figura 5.2 - Variação da cor, em função do tratamento térmico para a série com 8 pellets de ouro	5.31
Figura 5.3 - Variação da reflectividade, da série com 10 pellets de ouro, em função do tratamento térmico.....	5.32
Figura 5.4 - Variação da reflectividade, da série com 8 pellets de ouro, em função do tratamento térmico.....	5.33

Figura 5.5 - Composição atômica estudada por RBS na série com 10 pellets de ouro: a) Como depositada, b) recozida 300°C, c) recozida 500°C	5.34
Figura 5.6 - Composição atômica estudada por RBS na série com 8 pellets de ouro (estado como depositada)	5.35
Figura 5.7 - Espessura do revestimento da série A: a) amostras como depositada, b) amostra recozida a 300°C, c) amostra recozida a 500°C	5.36
Figura 5.8 - Espessura do revestimento da série B: a) amostras como depositada, b) amostra recozida a 300°C, c) amostra recozida a 500°C	5.37
Figura 5.9 - Evolução do tamanho de grão, série A	5.38
Figura 5.10 - Evolução do tamanho de grão, série B	5.39
Figura 5.11 – Evolução do tamanho de grão das diferentes séries em função do recozimento térmico	5.40
Figura 5.12 - Tamanho de grão das amostras no estado como depositado	5.40
Figura 5.13 - Tamanho de grão das amostras no estado recozido a 300°C	5.41
Figura 5.14 - Tamanho de grão das amostras no estado recozido a 500°C	5.41
Figura 5.15 – Evolução do coeficiente de atrito no contacto com aço das amostras da série A em função da distância de deslizamento	5.42
Figura 5.16 - Coeficiente de atrito em regime estacionário para diferentes temperaturas de recozimento.....	5.43
Figura 5.17 - Distância de deslizamento para o regime estacionário de baixo coeficiente de atrito para diferentes temperaturas de recozimento	5.44
Figura 5.18 - Distância de deslizamento correspondente ao regime transitório para diferentes temperaturas de recozimento	5.44
Figura 5.19 - Evolução do coeficiente de atrito no contacto com aço das amostras da série B em função da distância de deslizamento	5.45
Figura 5.20 – Coeficiente de atrito em regime estacionário em função da temperatura de recozimento	5.46
Figura 5.21 - Distância do regime transitório em função da temperatura de recozimentos	5.46
Figura 5.22 – Pista de desgaste resultante do teste de curta duração (3 m) na amostra da série A no estado como depositado. a) aspecto geral; b) pormenor mostrando tribocamadas aderentes.....	5.47
Figura 5.23 – Caracterização das tribocamadas presente na pista de desgaste da amostra como depositada resultante do teste de curta duração (3 m).: a) micrografia	

evidenciando camadas aderentes, onde Z1 e Z2 significam zonas de análise EDS; b) espectro EDS correspondente à zona Z2 de análise	5.48
Figura 5.24 - Pista de desgaste resultante do teste de curta duração (3 m) na amostra da série A no estado recozido a 300°C: a) aspecto geral; b) pormenor mostrando superfície preservada.....	5.49
Figura 5.25 - Pista de desgaste resultante do teste de curta duração (3 m) na amostra da série A no estado recozido a 500°C: a) aspecto geral; b) pormenor mostrando delaminação extensiva.....	5.50
Figura 5.26 - Pista de desgaste resultante do teste de longa duração na amostra da série A no estado como depositado: a) aspecto geral; b) pormenor mostrando sulcagem e tribocamadas aderentes.....	5.51
Figura 5.27 - Pista de desgaste resultante do teste de longa duração na amostra da série A no estado recozido a 300°C: a) aspecto geral; b) pormenor mostrando sulcagem e tribocamadas aderentes.....	5.51
Figura 5.28 - Pista de desgaste resultante do teste de longa duração na amostra da série A no estado recozido a 500°C: a) aspecto geral evidenciando delaminação extensiva; b) pormenor mostrando tribocamadas aderentes	5.52
Figura 5.29 - Pista de desgaste do teste de curta duração (3 m) da amostra da série B no estado como depositado. a) aspecto geral; b) pormenor mostrando tribocamadas aderentes	5.53
Figura 5.30 - Pista de desgaste do teste de curta duração (3 m) da amostra da série B no estado recozido a 300°C. a) aspecto geral; b) pormenor mostrando tribocamadas aderentes; c) pormenor evidenciando elevada rugosidade superficial	5.54
Figura 5.31 - Pista de desgaste do teste de curta duração (3 m) da amostra da série B no estado recozido a 500°C. a) aspecto geral; b) pormenor mostrando tribocamadas aderentes	5.54
Figura 5.32 - Pista de desgaste do teste de longa duração da amostra da série B no estado como depositado. a) aspecto geral; b) pormenor mostrando tribocamadas aderentes	5.55
Figura 5.33 - Pista de desgaste do teste de longa duração da amostra da série B no estado recozido a 300°C. a) aspecto geral; b) pormenor mostrando tribocamadas aderentes	5.56

Figura 5.34 - Pista de desgaste do teste de longa duração da amostra da série B no estado recozido a 500°C. a) aspecto geral; b) pormenor mostrando elevada rugosidade superficial	5.56
Figura 5.35 - Comparação da variação da rugosidade superficial das amostras analisadas	5.57
Figura 5.36 – Aspecto superficial das amostras não desgastadas da série A: a) como depositada, b) recozida 300°C, c) recozida 500°C.....	5.58
Figura 5.37 - Aspecto superficial das amostras desgastadas da série A: a) como depositada, b) recozida 300°C, c) recozida 500°C.....	5.58
Figura 5.38 . Aspecto superficial das amostras não desgastadas da série B: a) como depositada, b) recozida 300°C, c) recozida 500°C.....	5.58
Figura 5.39 - Aspecto superficial das amostras desgastadas da série B: a) como depositada, b) recozida 300°C, c) recozida 500°C.....	5.58
Figura 5.40 – Coeficiente de desgaste para os diferentes recozimentos térmicos da série A	5.59
Figura 5.41 - Taxa de desgaste para a série B	5.60

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 5.1 – Resultados da composição atómica obtidos para as duas séries depositadas	5.35
---	------

Nomenclatura

Abreviaturas

SERS	Efeito de Superfície de Dispersão Reforçada de Raman (Surface Enhanced Raman Scattering effect)
SPR	Ressonância do Plasmão de Superfície (Surface Plasmon Resonance)
RBS	Espectrometria de Retrodispersão de Rutherford (Rutherford Backscattering Spectrometry)
AFM	Microscopia de Força Atômica (Atomic Force Microscopy)
SEM	Microscopia Electrónica de Varrimento (Scanning Electron Microscopy)
PVD	Deposição Física em Fase de Vapor (Physical Vapour Deposition)
CVD	Deposição Química em Fase de Vapor (Chemical Vapour Deposition)
XRD	Difracção de Raios-X (X-Ray Diffraction)
BEM	Epitaxia de Feixe Molecular (Molecular Beam Epitaxy)
CC	Corrente Contínua
ppm	Parte por milhão
sccm	Centímetro cubico por minuto Standard (Standad Cubic Centimeters per Minute)

Símbolos

nm	Nanómetro (10^{-9} m)
μm	Micrómetro (10^{-6} m)
Fa	Força de atrito
μ	Coefficiente de atrito
W	Carga normal
F	Força de Lorentz
q	Carga eléctrica
E	Campo eléctrico
v	Velocidade da partícula
B	Campo magnético
θ	Ângulo de difracção
λ	Comprimento de onda

$a^*b^*L^*$	Coordenadas de cor segundo o sistema CIELab
T	Transmitância
I	Intensidade de transmitida
I_0	Intensidade de luz incidente
A	Absorvância
n	Ordem de difracção
d	Distancia entre planos cristalinos
θ	Angulo de difracção
Ra	Rugosidade média
Rq	Rugosidade superficial
Φ	Bearing área curve
W_v	Volume de Desgaste
C	Comprimento da pista
W_t	Largura da pista
B	Bearing área
K	Coefficiente de desgaste
F_N	Força Normal
x	Distância de deslizamento percorrida

1 INTRODUÇÃO

1.1 Generalidades

O interesse em materiais nanocompósitos que contêm nanopartículas de metais nobres inseridas em matrizes dieléctricas, está relacionado com o seu potencial uso num vasto leque de aplicações tecnológicas avançadas. As nanopartículas de metais nobres forneceram diferentes cores a vários vitrais e janelas de catedrais romanas durante séculos (Figura 1.1).



Figura 1.1 - Vitral de catedral romana ^[1]

Em aplicações mais modernas pode-se encontrar este tipo de partículas em filtros de cor ^[2], sensores ópticos e biológicos ^[3-5], elementos de absorção em células solares ^[4], melhoramento da condutividade eléctrica/térmica de revestimentos, materiais fotocatalíticos antibacterianos ^[6] e de degradação de poluentes ^[7-9] bem como sensores de gás ^{[10], [11]}. As nanopartículas de metais nobres são ainda interessantes pelas suas propriedades ópticas não lineares ^{[4], [12], [13]} e pelo efeito de superfície de dispersão reforçada de Raman (SERS) ^[14]. Recentemente uma nova gama de aplicações está a cativar cada vez mais interesse em alguns grupos de pesquisa: ^{[5], [15-19]}, os revestimentos de objectos decorativos. A grande parte destas aplicações associadas a aplicações decorativas depende da absorção da ressonância do plasmão de superfície (SPR), a qual depende do tipo de metal, da morfologia das nanopartículas de metais nobres e das propriedades dieléctricas do meio onde as nanopartículas estão dispersas ^[15-23]. A

ressonância do plasmão de superfície em pequenas partículas metálicas é gerada pelas oscilações conjuntas de electrões livres, induzidos por radiação electromagnética externa. As suas características espectrais dependem das partículas nobres e das propriedades da matriz.

Em termos de potenciais aplicações no domínio decorativo, estes materiais nanocompósitos estão a tornar-se candidatos promissores devido às suas interessantes propriedades mecânicas (dureza, boa adesão a objectos metálicos, etc.), químicas e tribológicas (essencialmente corrosão e desgaste), e acima de tudo colorações muito atractivas (vários tons de cinzento, ouro, castanho e azuis escuros) ^[15-20]. A conjugação destas propriedades torna estes revestimentos em bons candidatos para maçanetas de portas, armações para óculos e para outros objectos de uso doméstico.

Na sua utilização diária, esses componentes são expostos à interacção tribológica por deslizamento contra superfícies de natureza diversa. Nestes ambientes adversos a sua resistência ao desgaste desempenha um papel importante para a sua estabilidade e durabilidade. A maioria dos estudos efectuados investigou as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas de filmes finos de óxido de titânio (TiO_2), sendo que poucos estudos foram efectuados sobre as propriedades de adesão e de resistência ao desgaste de filmes finos de TiO_2 ^[24-29]. Estes estudos procuram avaliar a força de adesão e/ou a resistência ao desgaste de filmes finos de TiO_2 depositados maioritariamente em substratos de metal, preparados por uma variedade de técnicas de deposição sem ser por pulverização catódica de magnetron (“sputtering”). Existem poucos trabalhos que incidam sobre o estudo do comportamento tribológico de filmes finos de óxido de titânio depositados em substratos metálicos usando a geometria de teste pino-placa ou pino-disco ^[24-26].

1.2 Objectivos deste trabalho

O objectivo desta tese de mestrado é produzir e caracterizar mecanicamente o filme fino óxido de titânio embebido com nanopartículas de ouro. O objectivo principal é analisar as características mecânicas deste filme fino submetendo-o a testes tribológicos de atrito e desgaste. Existem duas partes distintas neste trabalho. A primeira parte consiste na deposição dos revestimentos usando a pulverização catódica reactiva com magnetron, ao qual se seguirá um recozimento térmico para promover a alteração da microestrutura e crescimento do grão do filme fino. A segunda parte do trabalho incide sobre a caracterização tribológica do filme fino e a influência do recozimento térmico no comportamento mecânico.

Com base nos resultados experimentais obtidos, vão tirar-se as conclusões do comportamento mecânico do filme fino com base no recozimento térmico, tamanho de grão e sua microestrutura.

1.3 Estrutura da tese

Esta tese está dividida em seis capítulos. O primeiro capítulo é uma breve introdução ao trabalho onde são expostos os objectivos e a estrutura deste estudo. O capítulo seguinte é o estado da arte, onde são feitas algumas referências ao que se tem feito no âmbito de filmes finos e da sua caracterização tribológica. O terceiro capítulo é dedicado à deposição das amostras através da pulverização catódica e dos diferentes recozimentos térmicos efectuados. No quarto capítulo são explicados os princípios das técnicas de caracterização usadas como RBS, AFM ou SEM. Os resultados experimentais obtidos são apresentados no quinto capítulo, onde são também discutidos e relacionados com os princípios teóricos. A conclusão será feita no sexto e ultimo capítulo.

2 ESTADO DA ARTE

2.1 Princípio e funcionamento do efeito de ressonância de plasmão de superfície

O efeito de ressonância de plasmão de superfície refere-se à ressonância entre os electrões de uma superfície e a radiação electromagnética incidente. Quando esta ressonância ocorre, a luz incidente na zona do comprimento de onda é absorvida e é dispersa pelas nanopartículas de metal ^[30].

As nanopartículas de metais nobres fascinaram as pessoas durante séculos. Estas eram utilizadas desde o IV ou V século *a.C.* no Egipto e na China para darem cor a copos de cerâmica. A cor vermelha intensa em vitrais de catedrais medievais foram feitas recorrendo a uma infusão de partículas coloidais de ouro no vidro, enquanto a cor verde era conseguida à custa da inclusão de partículas de cobre. Um dos exemplos mais conhecidos é o copo romano *Lycurgus*, Figura 2.1, que consta ter sido produzido no século IV *d.C.*, e que se encontra agora em exposição no Museu Britânico em Londres.

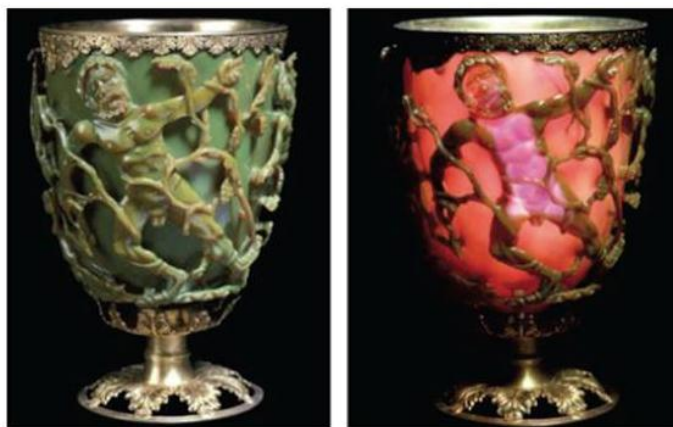


Figura 2.1 - Lycurgus cup (Museu Britânico, Londres) ^[31]

Este copo tem propriedades ópticas únicas uma vez que a sua cor varia com a incidência da luz ^[32]. Se a luz incidir no copo a partir do seu interior, este toma uma tonalidade vermelha, se no entanto a luz incidir a partir do exterior o copo toma uma tonalidade verde. Análises efectuadas ao copo indicaram que este continha uma mistura coloidal de ouro e prata, cujas concentrações são de 40 ppm e 300 ppm, respectivamente ^[4].

Este exemplo demonstra muito bem as propriedades ópticas do efeito de ressonância do plasmão de superfície, apesar de no passado as pessoas que fabricavam vitrais não se aperceberem da razão pela qual acontecia.

2.2 Materiais nanocompósitos

Os materiais compósitos não são recentes. Estes têm sido utilizados ao longo da história da humanidade em aplicações como, por exemplo, varão de aço para reforço de betão, estruturas leves para aeronaves e matrizes poliméricas reforçadas. Genericamente um material compósito pode ser definido como contendo duas ou mais fases distintas, uma matriz e um reforço, arrançadas para que cada fase permaneça distinta. A combinação de dois materiais diferentes, ou mais, num novo material compósito melhoram o comportamento deste e podem até criar novas propriedades. Devido a este facto a procura de materiais compósitos tem aumentado rapidamente no sector industrial.

Mais recentemente, começou-se a prestar mais atenção aos materiais nanocompósitos, nos quais existem reforços da matriz que chegam a ter dimensões, uma, duas ou três ordens de grandeza inferiores a 100 nm. Existem vários tipos de nano-reforços como o grafeno, nanotubos, nanofios, nanopartículas, etc. As matrizes para os materiais nanocompósitos podem ser metálicas, cerâmicas ou poliméricas, na forma de filme fino, membrana ou gel. As propriedades de interesse não estão limitadas às físicas ou mecânicas, mas também às ópticas, magnéticas, eléctricas, catalíticas e químicas. Com o aparecimento de novas nanoestruturas e a diversidade de combinações possíveis, juntamente com as várias formas de produção, poder-se-á dizer que o potencial de materiais nanocompósitos será ilimitado.

2.3 Tecnologia de filmes finos

Um filme fino é um revestimento cuja espessura da camada está na escala micrométrica ou até nanométrica. A tecnologia associada aos filmes finos é extremamente antiga e por outro lado recente. Há mais de quatro mil anos atrás, o povo egípcio já tinha aprendido a técnica para produzir folhas de ouro para efeitos decorativos. Estas folhas douradas eram batidas até se obter a espessura desejada, chegavam a ter 0,3 μm de espessura, 250 vezes mais finas do que o diâmetro de um cabelo humano ^[33].

As folhas eram pressionadas a frio contra a superfície de estátuas ou edificações por forma a produzir um aspecto luxuoso para as mesmas.

Um dos primeiros filmes finos foi a douração a fogo, no qual era usado o mercúrio como uma ligação entre o revestimento de ouro e a superfície de bronze, apesar dos perigos provenientes dos gases de mercúrio.

O renascimento da utilização dos filmes finos deu-se com o aparecimento das necessidades da microelectrónica. No entanto a aplicação dos filmes finos estende-se em aparelhos electrónicos ópticos, revestimentos funcionais e na geração e conservação de energia.

Apesar da quantidade de material num filme fino não ser muita, a sua qualidade deve ser excepcional, de outra forma o comportamento pretendido pode não ser atingido. Por esta razão se tem incidido muito sobre o vácuo e o ambiente da câmara de deposição. Mais ainda, existem vários métodos e técnicas sofisticadas que foram desenvolvidas para produzir filmes finos a várias escalas e para as mais diversas aplicações. Por exemplo um filme fino pode ser produzido camada a camada por MBE, ou produzido em grandes quantidades por sol-gel CVD e PVD, e a sua morfologia e topografia pode ser analisada com recurso a AFM, SEM, TEM, etc.

2.4 Caracterização tribológica de filmes finos

O atrito é a resistência ao movimento que ocorre quando um corpo sólido desliza sobre outro. A resistência que é necessário vencer para se iniciar o movimento é denominada atrito estático e a força tangencial necessária para se manter o movimento relativo dos dois corpos designa-se por atrito cinético, sendo este geralmente menor.

Existem três leis do atrito:

1. A força de atrito é proporcional à carga normal aplicada entre os dois corpos.
2. A força de atrito é independente da área aparente de contacto.
3. O atrito cinético é independente da velocidade de escorregamento.

As duas primeiras leis verificam-se para uma gama considerável de condições de contacto, no entanto a terceira tem menor aplicabilidade especialmente para não-metais. Sendo W a carga normal entre as superfícies em contacto e F_a a força de atrito, a primeira lei (2.1) estabelece que:

$$F_a = \mu \times W \quad (2.1)$$

Ou seja (2.2)

$$\mu = \frac{F_a}{W} \quad (2.2)$$

A constante de proporcionalidade μ designa-se por coeficiente de atrito. Note-se que μ é uma constante apenas para um determinado par de materiais e para um determinado conjunto de condições de contacto.

Em consequência do contacto entre superfícies gera-se desgaste. O desgaste ocorre como consequência natural do deslizamento entre duas superfícies de contacto e define-se vulgarmente como a perda progressiva de material de uma superfície em movimento relativo devido a acções mecânicas ou químicas. Pode ser controlado mas não completamente eliminado.

O critério geralmente adoptado para a classificação do desgaste é o tipo de mecanismo básico envolvido. Assim são normalmente apontados os seguintes tipos de desgaste:

1. Desgaste por adesão
2. Desgaste por abrasão
3. Desgaste por fadiga superficial
4. Desgaste triboquímico
5. Desgaste por erosão

Serão apresentados os tipos de desgaste mais comuns presenciados neste estudo, isto é, o desgaste por adesão e o desgaste por abrasão.

Quando duas superfícies são postas em contacto estabelecem-se forças interatômicas e intermoleculares nas zonas de contacto real. Dá-se a adesão entre as duas superfícies. A intensidade dessas forças de ligação entre as superfícies depende do tipo de contacto, serão mais fortes nos pontos em que a interface está isenta de películas contaminantes.

Quando uma das superfícies desliza sobre a outra as junções estabelecidas por adesão rompem-se. Dependendo da resistência da interface relativa à dos materiais das superfícies em contacto, a rotura poderá dar-se fora da interface originando desgaste numa das superfícies.

Quanto ao desgaste por abrasão, pode ser de dois tipos:

- i. Devido à penetração de asperidades do material duro no material macio.
- ii. Provocado por partículas soltas provenientes de desgaste por adesão ou corrosão, ou ainda poeiras provenientes do ambiente circundante.

Em suma, sempre que duas superfícies em contacto estão em movimento relativo ocorrerá desgaste.

Existem dois tipos de configurações mais comuns para testes tribológicos em filmes finos: a configuração pino-disco ^[34] e a configuração esfera-placa ^[35].

3 TÉCNICA DE PREPARAÇÃO DOS FILMES FINOS DE TiO_2/Au

3.1 Pulverização catódica

A pulverização catódica é uma das técnicas de deposição física na fase de vapor, PVD (Physical Vapour Deposition) e é um dos processos mais efectivos para depositar filmes finos. As primeiras experiências com pulverização catódica remontam a 1852, quando W. Grove, um cientista britânico, observou a deposição de um metal sobre a superfície de um ânodo devido à pulverização catódica de um tubo com uma descarga luminosa [36]. Este método foi praticamente desenvolvido para a deposição de filmes finos e foi usado já desde 1877 para revestir espelhos. Em comparação com outras técnicas de deposição PVD, como a evaporação, a pulverização catódica torna-se mais complicada porque o plasma tem de se formar durante o processo. No entanto a pulverização catódica é capaz de produzir filmes finos sem variações na composição, o que já não é possível em comparação com a evaporação. O filme fino resultante desta técnica possui também um tamanho de grão mais pequeno e com uma melhor adesão ao substrato.

3.1.1 Princípios da pulverização catódica

Para se obter um bom filme fino usando a pulverização catódica é importante perceber o que se passa dentro da câmara de deposição. No entanto por muito variável que o sistema seja, todos os processos de pulverização catódica envolvem alvos e substratos. O alvo é a fonte do material que vai ser depositado e os substratos são o local onde o filme vai crescer. O alvo pode ter uma forma de placa ou de cilindro e são feitos do material a partir do qual o filme vai ser depositado. Os materiais podem ser metais puros, ligas, ou até uma combinação de diferentes elementos com a relação pretendida. O alvo tem a função de cátodo no sistema, o qual está ligado ao terminal negativo da corrente contínua ou à fonte de rádio-frequência [33]. Os substratos por outro lado têm de estar virados para o alvo com a face no qual o filme vai ser depositado.

Este tipo de sistema funciona em vácuo secundário. Após a evacuação da câmara de deposição, uma pequena quantidade de um gás inerte, normalmente Árgon ou Hélio, é constantemente introduzido na câmara a pressões baixas, mas a altas tensões, por forma a iniciar e manter o processo de ionização à volta do alvo [37].

Neste processo de ionização das moléculas de Árgon é necessária uma muito alta tensão, mas felizmente a radiação cósmica natural ajuda a atenuar este facto. Estes catiões naturais de árgon são acelerados em direcção ao cátodo, onde o alvo é mantido a tensões na ordem dos vários quilovolts. Os gases ionizados inevitavelmente colidem com a superfície do alvo, alterando a estrutura superficial e libertando átomos livres do alvo. O movimento linear transferido permite aos átomos libertados do alvo passarem a região de plasma e depositarem-se no substrato, sendo que desta forma o filme fino vai crescendo Figura 3.1.

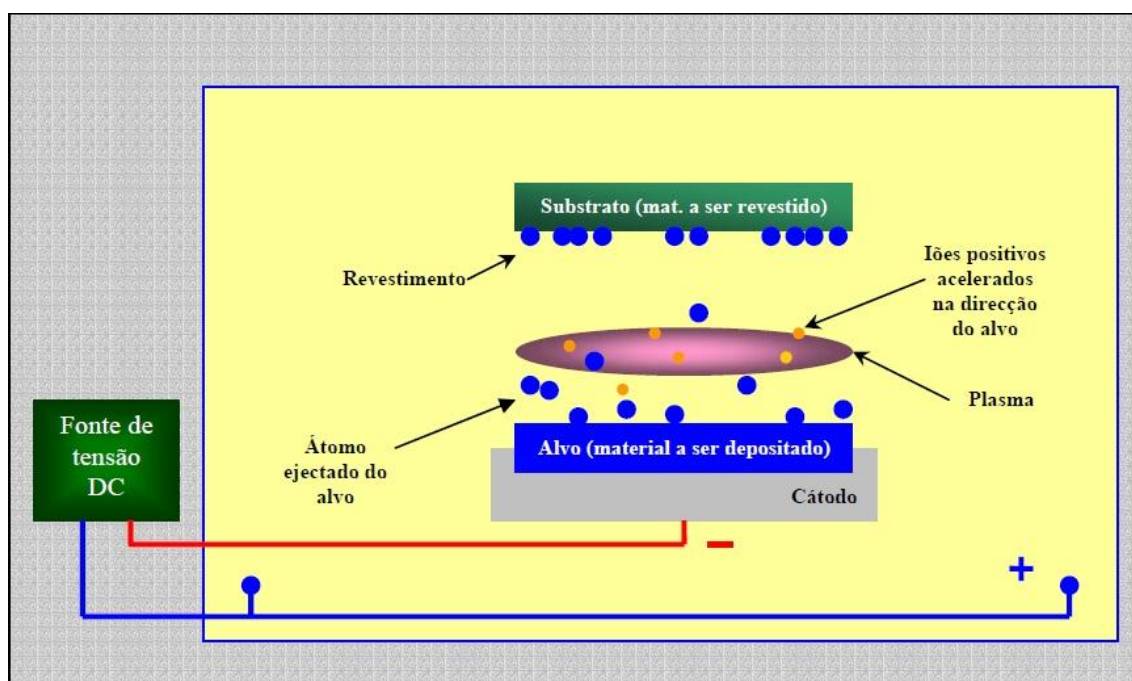


Figura 3.1 - Representação esquemática do processo de pulverização catódica [38]

Juntamente com átomos neutros do gás de trabalho, os iões negativos, a radiação raio-X e os fotões, a partir do alvo é emitida uma grande quantidade de electrões [33]. Além de neutralizarem iões positivos na zona de plasma, estes electrões livres têm um papel fulcral em sustentar o bombardeamento do alvo. No decorrer do processo de ionização dos átomos, surge uma grande quantidade de electrões e de iões. Este processo de ionização chega a um equilíbrio quando existirem iões suficientes para sustentar a reacção por si. Neste estado de equilíbrio o plasma emite um brilho. O aumento dos iões positivos ajuda a remover mais átomos de material do alvo, o que por si aumenta a taxa de deposição do processo. Para melhorar ainda mais esta taxa de deposição, é aplicado um campo magnético para fixar os electrões secundários mais eficazmente.

3.1.2 Pulverização reactiva em magnetirão

Para preparar o filme fino de TiO_2 embebido com partículas de ouro a técnica escolhida neste trabalho foi a pulverização reactiva em magnetirão, que é uma junção de duas técnicas de pulverização catódica, pulverização catódica reactiva e pulverização catódica em magnetirão.

A pulverização catódica reactiva é um processo que vai utilizar gases reactivos, como é o caso do oxigénio, azoto, amónia ou o acetileno. Estes gases vão ser introduzidos dentro da câmara de deposição juntamente com o gás de trabalho. Estes gases reactivos vão interagir com os átomos pulverizados do alvo na zona de plasma e vão-se depositar no substrato por forma a formar o filme fino desejado. Este tipo de processo permite deposição de materiais cerâmicos como óxidos, nitretos, carbonetos e sulfuretos, nos quais se consegue controlar a estequiometria ajustando a mistura de gás dentro da câmara. No entanto, existe o risco de contaminação do alvo se a reacção ocorrer demasiado perto da sua superfície em vez de ocorrer na superfície do substrato. Por outro lado é também indesejável que exista um excesso de gases reactivos no filme fino depositado. Por estas razões é utilizado um sensor de controlo de massa para controlar a quantidade de gás reactivo presente na câmara.

A pulverização catódica em magnetirão implica o uso de um campo magnético por forma a fixar os electrões em volta do alvo. Ao colocar-se ímanes sob o alvo os electrões secundários emitidos podem ser dirigidos de acordo com a força de Lorentz (3.1) ^[39].

$$F = q \times E + qv \times B \quad (3.1)$$

Sob a influência do campo eléctrico presente entre os dois eléctrodos e também sobre a influência do campo magnético criado pelos ímanes sob o alvo, os electrões movem-se numa trajectória helicoidal. Este efeito aumenta o tempo em que os electrões secundários estão presentes no plasma. Desta forma em vez de serem atraídos em direcção ao ânodo, estes electrões estão presos à volta do alvo e ionizam os átomos de gás lá presentes. Com a presença do magnetirão, mais e mais iões positivos podem ser criados, criando uma maior descarga de corrente e aumentando em muito a taxa de deposição da pulverização catódica, o que era a sua maior dificuldade em comparação com a técnica de evaporação. Uma outra vantagem adicional reside no facto do campo

magnético reduzir o bombardeamento do substrato anódico e aumentar a gama de vácuo.

Terminado o processo de deposição catódica, o alvo aparenta claramente uma zona erodida na sua superfície tal como se encontra esquematizado na Figura 3.2. Esta zona corresponde ao local onde a taxa de bombardeamento é mais elevada, sendo que onde o plasma está mais concentrado tem a forma do anel magnético. Se o alvo for uma liga ou uma combinação de materiais, esta zona erodida pode ser uma desvantagem, uma vez que a estequiometria do filme fino depositado pode não corresponde à do alvo.

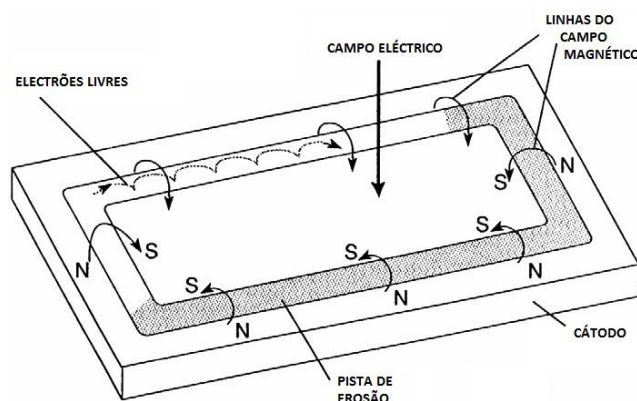


Figura 3.2 - Campos aplicados e movimento dos electrões no magnetrão planar ^[36]

Pelas vantagens que apresenta a pulverização catódica reactiva em magnetrão é utilizada em 90% dos sistemas PVD.

As configurações que o magnetrão em pulverização catódica pode assumir são duas: a convencional e a não balanceada (Figura 3.3). Apesar de não aparentarem ser muito diferentes, o seu comportamento varia e muito.

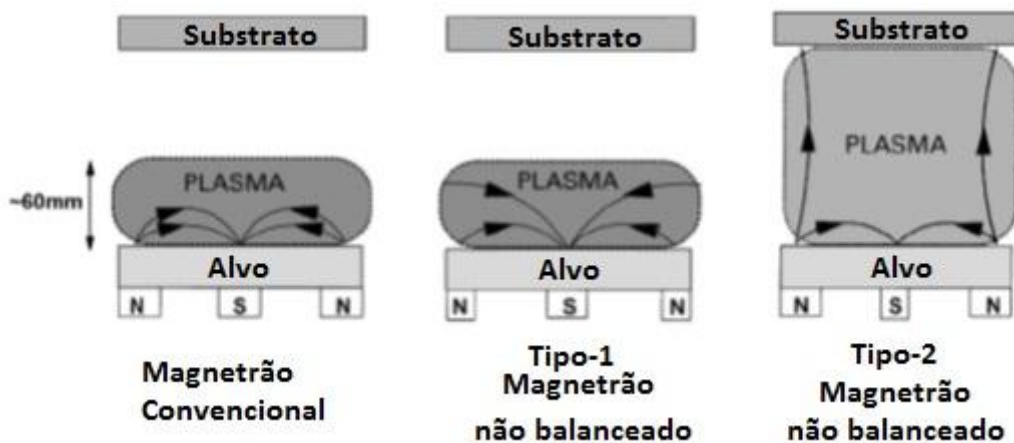


Figura 3.3 - Tipos de magnetrões e como conseguem fixar o plasma

No magnetron convencional o plasma é intensamente confinado à volta da região do alvo. Desta forma o plasma está a uma distância de apenas 60mm da superfície do alvo. Se o posicionamento do substrato for maior do que esta distância a intensidade dos iões pulverizados em direcção ao substrato é fraca e não permite a criação de filmes espessos nem de adesões fortes. Por esta razão este tipo de magnetron não é apropriado para substratos grandes.

No caso do magnetron não balanceado, quer os ímanes da periferia ou o central são reforçados. O Tipo-1 refere-se ao caso em que apenas o íman central é reforçado. O plasma resultante expande-se até às paredes da câmara. Este tipo não é muito usado uma vez que reduz o campo eléctrico à volta do alvo. O Tipo-2 por outro lado apresenta mais vantagens, uma vez que são os ímanes da periferia que são reforçados. Desta forma consegue-se expandir o plasma na direcção do substrato, permitindo que mais iões do alvo possam seguir no plasma e depositar-se no substrato sem aumento do potencial eléctrico. Este tipo de magnetron permite um plasma com maior densidade cobrindo uma maior área do porta-substratos.

3.1.3 Substratos utilizados

Para este trabalho foram escolhidos vários tipos de substratos para fornecerem vários tipos de informação:

- Aço rápido (AISI M2), aço inoxidável (AISI 316) e latão, para ensaios mecânicos
- Silício com orientação (100) para caracterização da estrutura, composição e análise morfológica.
- Vidro para caracterização das propriedades ópticas

Os substratos de aço rápido, aço inoxidável e de latão foram todos sujeitos a um polimento, uma vez que apresentavam uma superfície extremamente irregular. Por sua vez os substratos de vidro e de silício não necessitavam de polimento uma vez que a sua superfície era já polida.

Todos os substratos após estarem na mesma condição superficial foram submetidos a uma limpeza feita em três etapas:

Limpeza com solvente: utilizou-se a acetona

Limpeza por ultra-sons: para eliminação de eventuais impurezas em suspensão

Limpeza por pré-pulverização (“etching”): este tipo de limpeza é efectuado já dentro da câmara de deposição e ajuda a limpar a superfície de impurezas que não tenham sido removidas nas limpezas anteriores. O etching ajuda ainda a provocar micro defeitos na superfície dos substratos, para favorecer o crescimento dos filmes finos.

3.1.4 Parâmetros da deposição

O filme fino foi depositado por pulverização catódica reactiva com magnetrão com corrente contínua (CC). Nesta deposição vão ser utilizados dois magnetrões rectangulares verticais (não balanceado do tipo 2). O alvo, ou eléctrodo negativo, é feito em titânio (99,6% de pureza) com a superfície polida. Os pellets de ouro (com uma área superficial de 20 mm^2 e espessura de 2 mm) foram colocados simetricamente na zona de erosão do alvo, que é a zona preferencial do bombardeamento de iões. A quantidade de pellets de ouro determinará a concentração de nanopartículas de ouro presente no filme fino. Para este trabalho foram depositadas duas séries de filmes finos com diferentes composições, sendo que para tal uma deposição foi feita com 10 pellets de ouro e uma

outra foi feita com 8. Os pellets de ouro foram colocados em furos feitos no alvo de titânio Figura 3.4.

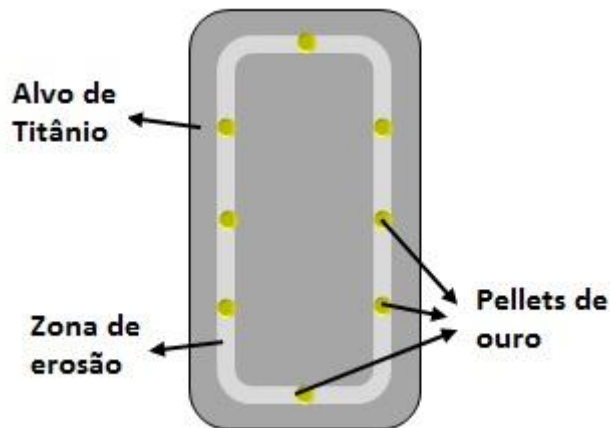


Figura 3.4 - Representação esquemática do alvo de Titânio com os pellets de ouro

Os substratos foram fixos num porta-amstras hexagonal, que durante o processo de deposição roda sobre si mesmo de modo a garantir uma melhor uniformidade do processo. O alvo e o porta-amostra foram posicionados a uma distância de 70 mm.

A câmara de deposição foi evacuada por uma bomba a uma taxa de 356 L/s. Antes do início da deposição foi feita uma última limpeza, o “etching”, para remover possíveis contaminações no alvo durante 900 segundos. Após o “etching” foi introduzida na câmara uma mistura de árgon e de oxigénio a uma taxa constante de 60 sccm e 10 sccm respectivamente. A corrente contínua foi mantida a 1,5 A e a uma tensão de 500 V. Aos substratos foi aplicado um bias de -50V e a temperatura inicial da deposição foi a da temperatura ambiente do laboratório.

No decorrer da deposição, no entanto um termopar colocado perto do porta amostras registou uma temperatura de cerca de 100 °C devido à transferência de energia resultante do bombardeamento. O tempo de deposição foi de uma hora e foram deixados arrefecer naturalmente dentro da câmara de deposição.

Depois da deposição existiam claras singularidades nas amostras de cada uma das composições: a deposição que tinha mais ouro apresentava uma cor mais escura, enquanto a outra deposição com menos ouro, apresentava ser quase transparente.

3.2 Tratamento térmico

As amostras após a deposição foram recozidas num forno de vácuo por forma a promover alterações estruturais e morfológicas devido ao tratamento térmico. À medida que a temperatura de recozimento aumenta, as nanopartículas de ouro tendem a aglomerar-se devido ao crescimento do grão. As restantes características mecânicas que os filmes finos ganham em função deste recozimento vão ser estudadas mais à frente.

O recozimento foi efectuado a uma pressão de 10^{-4} Pa. Para cada uma das diferentes séries de revestimentos foram recozidos dois pares de amostras (um filme fino depositado em silício e o outro depositado em aço inoxidável) às temperaturas de 300 e de 500 °C. Todas as amostras foram aquecidas a uma taxa de 5 °C/min. Após se atingir a temperatura desejada, foi efectuado um estágio isotérmico durante 60 minutos, ao qual se seguiu um arrefecimento dentro da câmara até à temperatura ambiente para evitar choques térmicos. O ciclo térmico do recozimento está representado na Figura 3.5.

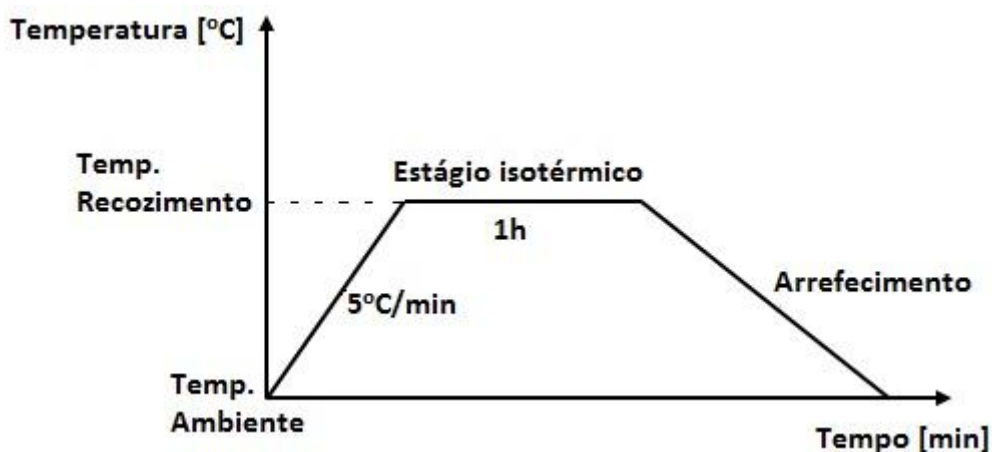


Figura 3.5 - Ciclo térmico efectuado nas amostras

4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1 Colorimetria e espectrofotometria

4.1.1 Espaço de cor CIELab

Por forma a descrever a luz visível ao olho humano foi criada uma referência para a variação da cor, o CIELab. O CIELab é uma transformação não-linear da referência absoluta do espaço de cor, CIE 1931 XYZ. Desenvolvido a partir do CIE XYZ, o CIELab consegue distinguir e comparar coordenadas de cor, sendo por isso amplamente usado para a criação de representações gráficas, bem como na indústria, especialmente para a avaliação quantitativa da cor.

O sistema CIELab engloba um sistema de três eixos, L^* , a^* e b^* , os quais são similares aos eixos X, Y e Z do espaço cartesiano. O eixo vertical L^* corresponde à luminosidade. Este varia desde 0 até 100, ao qual o valor máximo representa a cor branca e em contraste o valor 0 corresponde ao negro. Ao contrário do eixo L^* , os eixos a^* e b^* não possuem um limite numérico. Um valor positivo de a^* corresponde ao vermelho enquanto um valor negativo corresponde ao verde. No eixo b^* , um valor positivo corresponde ao amarelo e o negativo corresponde ao azul. O espaço de cor CIELab está representado na Figura 4.1.

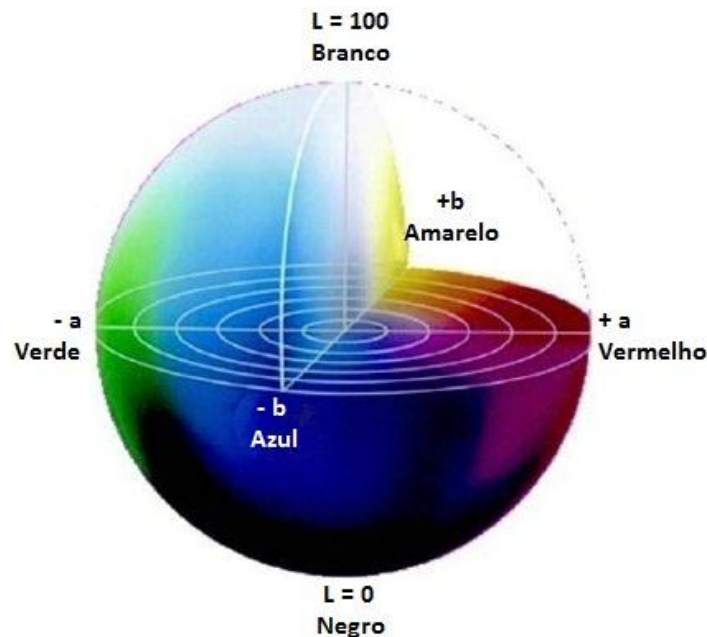


Figura 4.1 - Representação do espaço de cor CIELab no espaço ^[40]

Neste estudo a caracterização da cor e da reflectividade das amostras foram analisadas com recurso a um espectrofotómetro MINOLTA CM-2600d (Figura 4.2).



Figura 4.2 - Espectrofotómetro utilizado para analisar a cor e reflectividade das amostras

4.4.1 Espectrofotometria

A espectrofotometria é uma ferramenta indispensável na análise das propriedades ópticas de filmes finos. Um espectrofotómetro consegue medir a reflectividade e transmitância da luz através do filme fino.

Quando uma luz monocromática passa de um meio com um índice de reflectividade n_1 para outro meio com um índice de reflectividade n_2 ($n_1 \neq n_2$), a luz é separada em 3 partes: a luz reflectida da interface, a que é transmitida através do novo meio com um ângulo de saída diferente e uma outra parte é absorvida pelo meio (Figura 4.3).

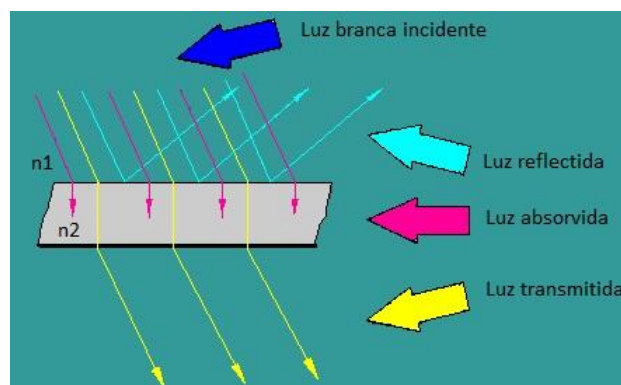


Figura 4.3 - Reflexão, absorção e transmissão da luz através de dois meios ^[41]

A estes componentes da luz dá-se o nome de reflectividade, transmissão e absorção respectivamente.

A reflectância é a fracção de luz que é reflectida pela superfície do segundo meio, e é calculada pelo quadrado do coeficiente de reflexão.

A transmitância é o rácio entre a intensidade de luz incidente em função da intensidade de luz num determinado comprimento de onda (4.1).

$$T = \frac{I}{I_o} \quad (4.1)$$

A absorvância pode ser calculada através da intensidade de luz transmitida porque depende do material do segundo meio (4.2), assim:

$$A = -\ln\left(\frac{I}{I_o}\right) = -\ln(T) \quad (4.2)$$

Com base nas equações acima referidas, o espectrofotómetro foi projectado para medir a intensidade de luz, a qual era reflectida ou transmitida pela amostra em análise. A fonte de luz inclui lâmpadas que produzem um comprimento de onda específico, por exemplo, as lâmpadas de tungsténio-halogénio são utilizadas para espectros de luz de cor visível (380-800nm), enquanto uma lâmpada de deutério produz radiação UV (190-380nm). A luz é então dispersa através de um prisma por forma a separar os diferentes comprimentos de onda, para que apenas um comprimento de onda seja incidido na amostra. Para medir a transmitância o sensor é colocado no outro extremo, recebendo assim a radiação transmitida. Este é o princípio básico do funcionamento de um espectrofotómetro (Figura 4.4).

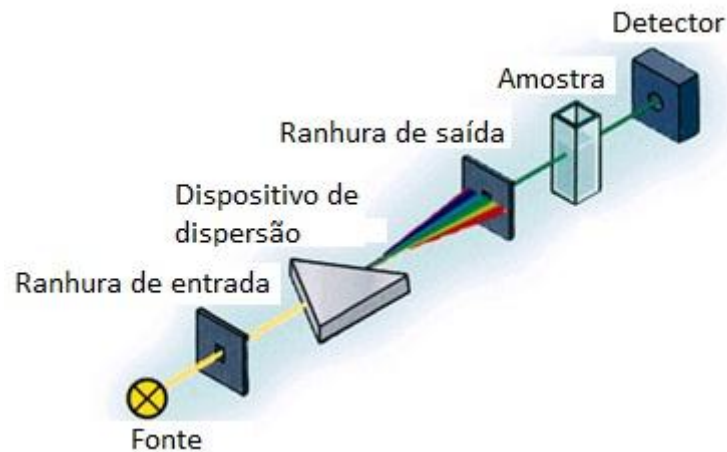


Figura 4.4 - Representação esquemática de um espectrofotômetro ^[42]

Além deste princípio uma outra radiação luminosa de controlo vai ser também medida. A diferença entre a radiação transmitida pela amostra e a de controlo vai dar a conhecer a transmitância da amostra.

Neste estudo a reflectividade foi também medida usando o mesmo aparelho para determinar a posição da cor das amostras (Figura 4.2).

4.2 Espectrometria de Retrodispersão de Rutherford

Esta técnica é actualmente muito utilizada no estudo da composição das camadas mais superficiais de diversos materiais sólidos, como por exemplo filmes finos. Quando se faz incidir um feixe monoenergético de iões positivos num sólido, parte destes sofrem grandes alterações na sua trajectória e energia, devido às sucessivas colisões com os átomos da amostra em análise (Figura 4.5).

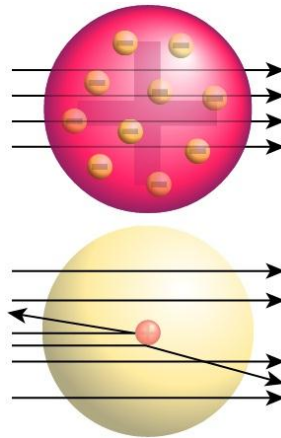


Figura 4.5 – Em cima, partículas passando pelo material; Em baixo, partículas deflectidas ^[43]

Assim, ao longo da sua trajectória os iões vão perdendo energia, consequência das colisões inelásticas com electrões que originam processos de excitação electrónica e a ionização dos átomos da amostra, e ainda através de colisões elásticas de pequenos ângulos com os núcleos dos átomos. Apesar de haver bombardeamento de uma superfície, não se verifica ejeção significativa de átomos da amostra durante o processo; razão pela qual se pode considerar o RBS como uma técnica não destrutiva. O estudo relativo à composição da amostra é basicamente obtido a partir da análise das partículas dispersas segundo ângulos superiores a 90° , em relação à direcção de incidência; tendo como ponto de partida as diferenças de energia devidas às sucessivas colisões. De entre as várias técnicas de análise que actualmente se conhecem, a técnica de RBS será provavelmente a de mais fácil compreensão e aplicação, pelo facto de se basear na dispersão elástica num campo de forças central ^[44].

4.3 Microscopia electrónica de varrimento (SEM)

Esta técnica é usada para estudar a morfologia e topografia de amostras sólidas (Figura 4.6a). Quando um feixe de electrões (10 a 50 keV) incide e varre a superfície de uma amostra, os electrões do feixe interagem com a superfície e daí resultando a emissão de electrões secundários e retrodifundidos, além da radiação, essencialmente raios-X e catodoluminescência. Cada espécie de electrão será responsável por uma propriedade da imagem final e cada ponto da superfície onde o feixe incide é visualizado imediatamente no ponto correspondente do monitor, sendo que os electrões secundários fornecem indicações sobre a topografia e os electrões retrodifundidos sobre o contraste em cada ponto da imagem ^{[45], [46]}.



Figura 4.6 – a) Topografia e morfologia de uma amostra em SEM; b) Equipamento SEM presente na Universidade do Minho

Uma das condições necessárias para o uso desta técnica, em relação à amostra, é que esta tenha uma boa condutividade eléctrica, o que constitui um desafio quando se pretende utilizar esta técnica em filmes com elevada resistividade. A solução passa por revestir a superfície da amostra com outro revestimento, geralmente ouro, por forma a garantir uma condutividade térmica suficiente para obter uma imagem com boa qualidade ^{[46], [47]}.

Neste trabalho, pretende-se com esta técnica determinar a espessura e crescimento do filme bem como analisar a superfície desgastada resultante dos testes tribológicos.

Todas as micrografias SEM apresentadas neste trabalho foram obtidas por um microscópio electrónico de varrimento NanoSEM – FEI Nova 200 (FEG/SEM) (Figura 4.6b).

4.4 Difracção de Raios-X (XRD)

Esta técnica permite estudar a estrutura de materiais sólidos. Quando um filme cristalino é irradiado com raios-X com um comprimento de onda da ordem de grandeza da distância entre os planos cristalográficos, estes podem cumprir as condições de difracção da lei de Bragg (4.3), fornecendo um padrão de difracção. Este padrão de difracção pode ser utilizado para se obter informações sobre o espaçamento entre planos cristalinos, parâmetros de rede, fase cristalina, a orientação preferencial dos cristais, distorção da rede cristalina e o tamanho dos cristais ^{[48], [49]}.

A intensidade do feixe disperso depende da posição de cada átomo na rede e da orientação do cristal relativamente à direcção do feixe incidente. Na maior parte das técnicas que usam radiação X para determinar o estado cristalino dum material usa-se radiação monocromática. A radiação-X monocromática incide na amostra e a interferência construtiva da radiação é reflectida ou difractada nos planos cristalinos presentes na amostra traduz-se no aparecimento de picos de difracção. Por outro lado se a amostra for amorfa não aparecem picos de difracção no difractograma resultante. Para acontecer interferência construtiva tem de haver uma relação directa entre o comprimento de onda da radiação no material e a distância entre os planos cristalográficos. Para um conjunto de planos cristalinos com índices de Miller (hkl), a condição para se verificar interferência construtiva é traduzida pela lei de Bragg (4.3), i.e. quando a diferença de percurso é múltipla do comprimento de onda ^[50].

$$n \times \lambda = 2 \times d \times \sin \theta \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (4.3)$$

A variação do ângulo de incidência do feixe sobre a amostra permite a detecção dos picos referentes aos planos cristalinos presentes na amostra, e a posição relativa dos picos permite determinar a estrutura cristalina.

O tamanho de grão pode ser calculado através da expressão de Scherrer:

$$\tau = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad (4.4)$$

Onde τ é o tamanho de grão, k é o factor de forma, λ é o comprimento de onda, β é a largura integral a meia altura (full width half maximum, FWHM) do pico medido em radianos e θ é o ângulo de Bragg.

4.5 Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica foi inventada e introduzida em 1986, sendo a forma de microscopia de varrimento por sonda mais utilizada (Scanning probe microscopy (SPM)), visto que não necessita que as amostras sejam condutoras.

As formas mais simples de AFM medem a topografia de uma amostra, a qual apenas tem de ser plana e rígida o suficiente para suportar o processo de medição. Além de medir a topografia o AFM consegue ainda determinar parâmetros como forças de Van der Waals, forças electrostáticas, forças magnéticas, forças de adesão e forças de atrito [51].

O AFM é uma técnica de perfilometria de varrimento onde uma ponta afiada acoplada a um balanceiro (“cantilever”) sonda a superfície [52]. As forças que estão envolvidas entre a ponta do balanceiro e a amostra são usadas para medir a distância vertical entre ambos, caracterizando assim a superfície da amostra [53].

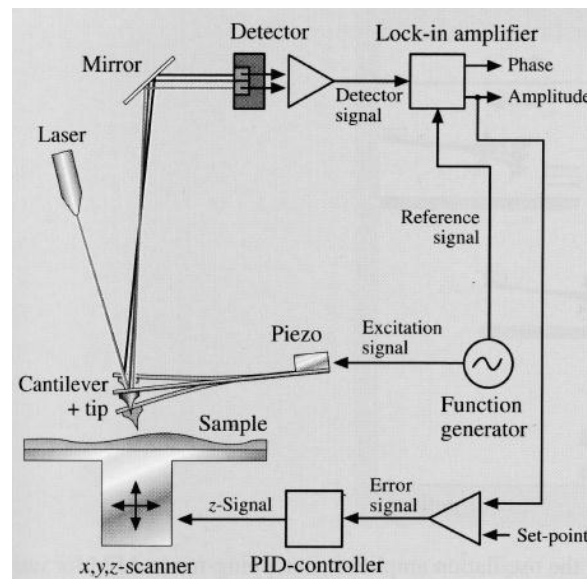


Figura 4.7 - Representação esquemática de AFM [52]

Para descrever as características superficiais da topografia, são necessários alguns parâmetros. Os tipicamente mais usados são os parâmetros estatísticos da superfície. Comumente são utilizados dois parâmetros por forma a caracterizar adequadamente a superfície em análise, sendo que um deve estar relacionado com a variação da altura e o segundo deve referir-se à distribuição espacial das alturas [54]. Os desvios existentes de uma superfície em relação ao seu plano médio é um processo aleatório, o qual pode ser

descrito por alguns parâmetros de rugosidade superficial. O parâmetro normalmente mais utilizado   rugosidade média, R_a (4.5).

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z| dx \quad (4.5)$$

A rugosidade R_a é definida como o desvio médio da altura da superfície, z (a uma distância x a partir da origem), da linha média da largura da superfície, L . Por sua vez a linha média da largura da superfície é definida por áreas iguais abaixo e acima do perfil da rugosidade ^[55]. No entanto, o valor de R_a não é inteiramente fiável já que não   susceptível a compensações da variação das áreas. Este problema consegue ser contornado com recurso à rugosidade rms (root mean square), R_q , o qual é mais sensível a variações na linha média ^[54]. R_q (4.6)   definido como a raíz quadrada de R_a :

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L z^2 dx} \quad (4.6)$$

É obtido também outro parâmetro por AFM que serve para quantificar a taxa de desgaste do filme fino. Trata-se da “bearing area curve” (Φ) (4.7) (Figura 4.8).

$$\Phi(z) = \int_z^\infty \phi(z') dz' \quad (4.7)$$

A bearing area curve   função da distribuição de alturas $\phi(z)$ (4.8).

$$\phi(z) = \frac{\exp(-\frac{z^2}{2\sigma^2})}{\sigma\sqrt{2\pi}} \quad (4.8)$$

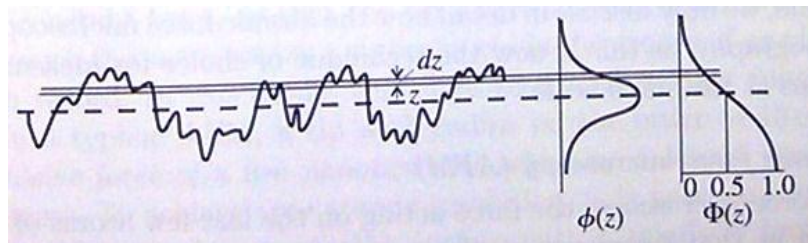


Figura 4.8 - Representação da “bearing area curve” ^[56]

Através da quantificação do parâmetro $\phi(z)$ é possível calcular o volume desgastado (W_v) (4.9):

$$W_v = \frac{L \times W \times \Delta \Phi}{B} \quad (4.9)$$

Possibilitando assim o cálculo do coeficiente de desgaste, K (4.10):

$$K = \frac{W_v}{x \times F_N} \quad (4.10)$$

4.6 Microscopia electrónica de transmissão (TEM)

O microscópio electrónico de transmissão (TEM) baseia-se numa técnica de microscopia na qual um feixe de electrões é emitido em direcção a uma amostra ultra fina, interagindo com a amostra enquanto a atravessa. É formada uma imagem na interacção dos electrões transmitidos através da amostra; a imagem é ampliada e focada num dispositivo de imagem.

Um TEM é capaz de exibir imagens a uma resolução significativamente maior em comparação aos microscópios ópticos devido ao pequeno comprimento da onda dos electrões. Tal característica permite ao utilizador examinar detalhes muito pequenos, até mesmo uma simples coluna de átomos, a qual é dezenas de milhares de vezes menor do que o menor objecto reconhecível num microscópio óptico (Figura 4.9).

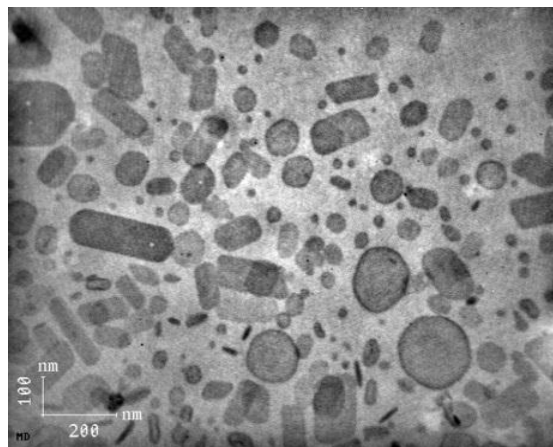


Figura 4.9 – Imagem obtida por TEM de um grão de aço austenítico ^[57]

O TEM constitui um dos principais métodos de análise numa gama de campos científicos, tanto em ciências físicas quanto biológicas.

Pequenas diferenças de luz e sombra na imagem do TEM ocorrem devido a absorção de electrões pelo material devido à espessura e composição do material. Já as grandes variações de luz e sombra devem-se ao conjunto complexo de interacções que modulam a intensidade da imagem, o que requer uma análise mais profunda das imagens. O TEM também tem diversas outras utilidades como a observação de modulações na composição química, formação de cristais, estrutura electrónica e a indução da mudança da fase electrónica bem como a absorção regular da imagem ^[58].

4.7 Testes tribológicos

Os testes de atrito e desgaste foram efectuados num tribómetro CETR UMT-2 (Figura 4.10), utilizando movimento linear alternativo na configuração esfera-placa. Todos os testes foram efectuados utilizando como curso do movimento linear alternativo o valor de 6mm e a uma frequência de oscilação de 1 Hz. As esferas utilizadas nestes testes tinham um diâmetro de 6 mm e eram em aço AISI 52100. Os testes decorreram à temperatura ambiente de 23°C e com humidade relativa de cerca de 50%. A carga normal aplicada foi de 0,1N, tendo o tempo de teste sido compreendido entre 1 e 60 min. O coeficiente de atrito foi medido utilizando uma célula de carga e um sistema de aquisição de dados. Para se ter uma representatividade estatística aceitável foram realizados pelo menos três testes por cada condição de teste.



Figura 4.10 - Tribómetro CETR UMT-2 utilizado nos testes tribológicos

4.7.1 Construção de um porta-amstras para os testes tribológicos

Para a realização dos testes tribológicos foi construído um porta-amstras (Figura 4.11). Este visou resolver dois problemas distintos: a necessidade de trocar rapidamente de amostras do mesmo tipo de substrato, bem como possibilitar a troca rápida de substratos.

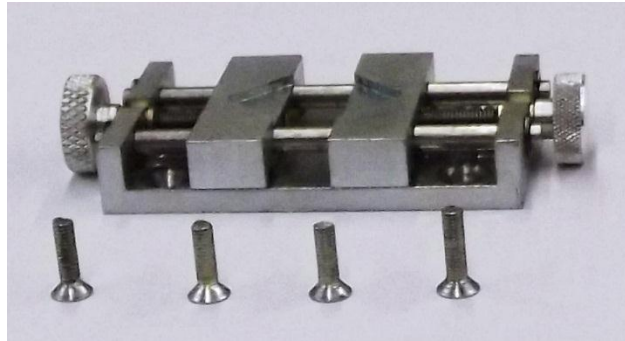


Figura 4.11 - Porta-amstras construído para a realização dos ensaios tribológicos e parafusos de fixação

O porta-amstras foi fixado ao tribómetro CETR utilizando quatro parafusos que garantiam a sua estabilidade no decurso dos testes (Figura 4.12).



Figura 4.12 - Tribómetro CETR equipado com o porta-amstras construído

4.7.2 Preparação das amostras

Antes de serem utilizadas nos testes todas as placas de filmes finos esferas em aço foram limpas por ultra-sons, durante 10 minutos, de modo a se poder assegurar o mínimo de contaminação por possíveis impurezas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os tipos de filmes finos estudados neste trabalho têm como principal objectivo a decoração de objectos (jóias, puxadores, etc). Torna-se assim importante estudar as propriedades ópticas destes. Desta forma foi estudada a evolução das propriedades ópticas em função dos diferentes recozimentos.

No entanto não são apenas as propriedades ópticas que têm grande importância. Dado que estes filmes são aplicados em objectos do dia-a-dia, estes estão sujeitos a desgaste. Assim foram efectuados testes por forma a ajudar a sua caracterização mecânica como a composição atómica, espessura dos filmes finos, morfologia e caracterização estrutural.

5.1 Colorimetria

Do gráfico da variação da cor é possível ver que os recozimentos efectuados nas amostras do filme com mais ouro (10 pellets, Figura 5.1) tanto o parâmetro L^* como o parâmetro a^* não tiveram uma grande variação em função dos recozimentos efectuados. No entanto o parâmetro b^* , que corresponde a uma tonalidade mais azul, sofreu uma ligeira alteração quando foi recozido a 300°C, alteração essa que voltou a modificar-se para valores perto dos iniciais quando submetida a um recozimento de 500°C.

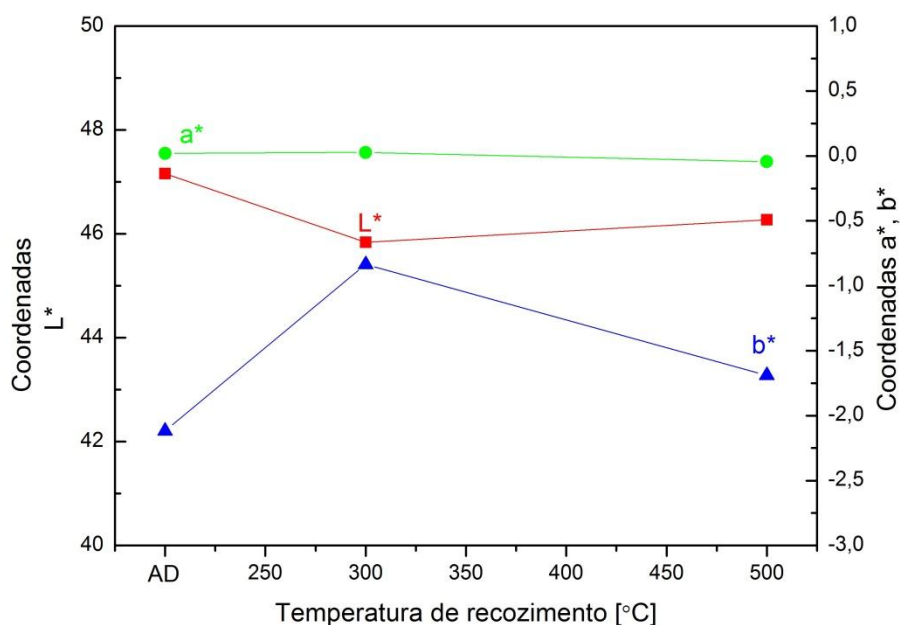


Figura 5.1 - Variação da cor, em função do tratamento térmico para a série com 10 pellets de ouro

Em relação   outra deposição que continha menos ouro (8 pellets), existiram alterações mais significativas do que na primeira, conforme se encontra evidenciado na Figura 5.2. Tendo por base os parâmetros obtidos para o estado de como depositado, verifica-se que existe um aumento nos parâmetros de a^* e de b^* , enquanto o valor L^* baixa. Isto significa que submetidas a um recozimento térmico a uma temperatura de 300 C as amostras tendem a ganhar uma tonalidade mais vermelha (aumento do parâmetro a^*) e mais amarela (aumento do parâmetro b^*), passando também para uma tonalidade mais escura, devido à diminuição do parâmetro L^* . Ao ser efectuado o recozimento a 500 C   perceptível nova alteração na cor. Neste estado recozido as amostras apresentam uma cor mais escura (diminuição do parâmetro L^*).

Verifica-se ainda que a cor vermelha (parâmetro a^*) mant m-se aproximadamente constante, no entanto tende a diminuir a cor amarela Figura 5.2.

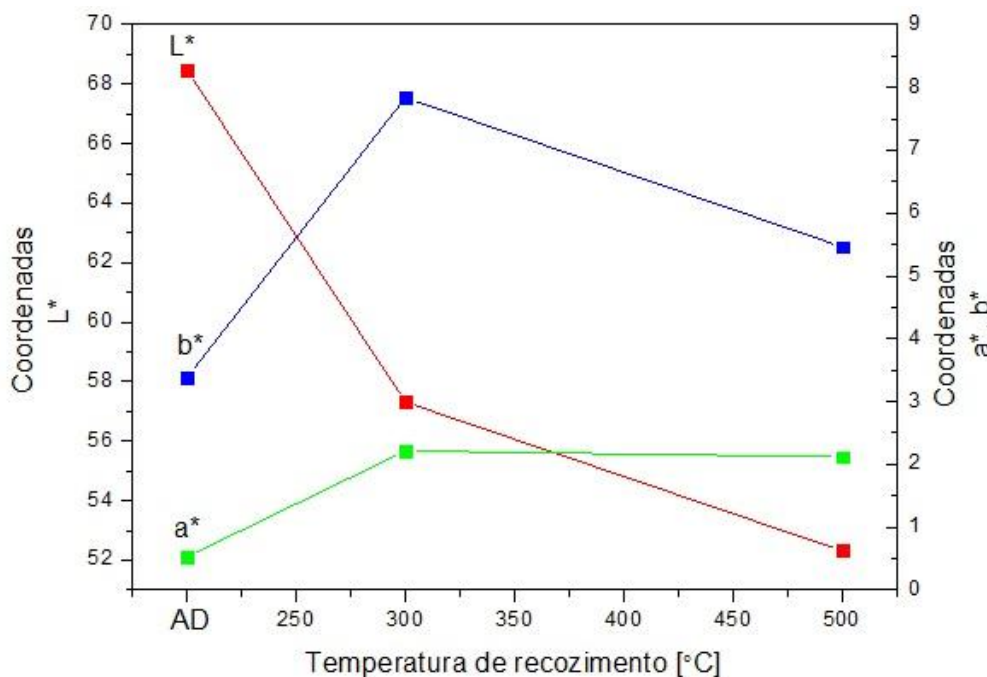


Figura 5.2 - Variação da cor, em função do tratamento térmico para a série com 8 pellets de ouro

5.2 Reflectividade

No gráfico da Figura 5.3, apresenta-se a variação da reflectividade com a condição de tratamento térmico para a série com mais ouro na sua composição. Nesta série observa-se que o valor da reflectividade   de cerca de 18% para as amostras no estado como depositado. Verifica-se também em função dos recozimentos térmicos efectuados a

temperaturas mais elevadas que existe uma tendência para o abaixamento do índice de reflectividade para valores de cerca de 15%. Este nível de reflectividade, aproximadamente constante, indica que os filmes em estudo têm uma cor intrínseca e que não varia significativamente com diferentes incidências de luz.

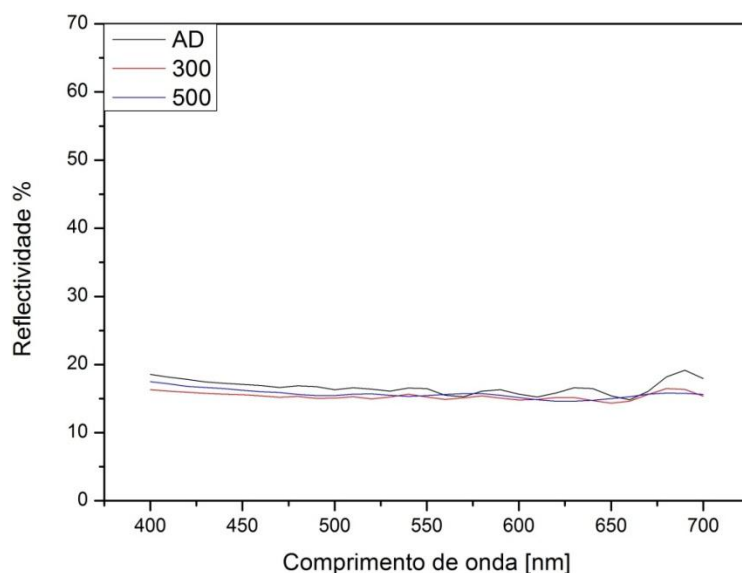


Figura 5.3 - Variação da reflectividade, da série com 10 pellets de ouro, em função do tratamento térmico

O comportamento da reflectividade das amostras com menos ouro apresenta-se na Figura 5.4 e é completamente diferente do apresentado anteriormente. É evidente a variação sinusoidal da reflectividade, indicando que a cor que este revestimento tem é de interferência, ou seja, a cor pode variar em função da luz incidente.

No entanto mostra algumas semelhanças com a série anterior, ou seja o valor da reflectividade também diminui em função do recozimento térmico efectuado a temperaturas progressivamente mais elevadas.

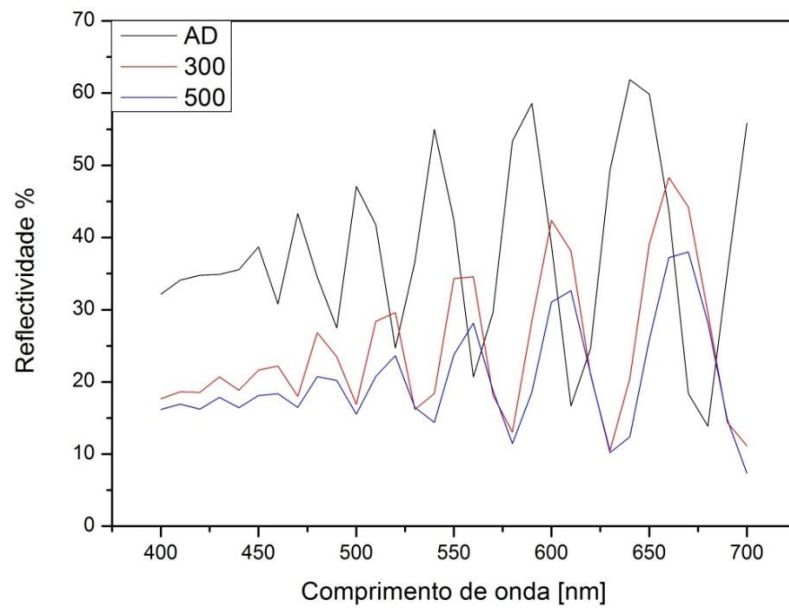


Figura 5.4 - Variação da reflectividade, da série com 8 pellets de ouro, em função do tratamento térmico

5.3 Composição atômica

A composição atômica das amostras foi estudada por RBS para as duas séries (8 pellets e 10 pellets) com diferentes estados de recozimento, como depositado, recozido a 300°C e a 500°C.

Como esperado as análises mostraram que todas as amostras contêm titânio, oxigénio e ouro, o que vem de encontro ao método de deposição usado que utiliza um alvo de titânio e ouro no qual se usou o oxigénio como gás reactivo.

Na série com mais ouro (10 pellets, Figura 5.5) pode-se verificar que a quantidade atômica de ouro presente nas amostras é de cerca de 15%, esta percentagem mantém-se independentemente da temperatura de recozimento efectuada. Verificou-se ainda que a relação O/Ti estava muito perto de 2 e que independentemente do estado de recozimento, esta proporção não foi alterada. Isto sugere que a matriz dieléctrica mantém a sua estequiometria durante os recozimentos às várias temperaturas.

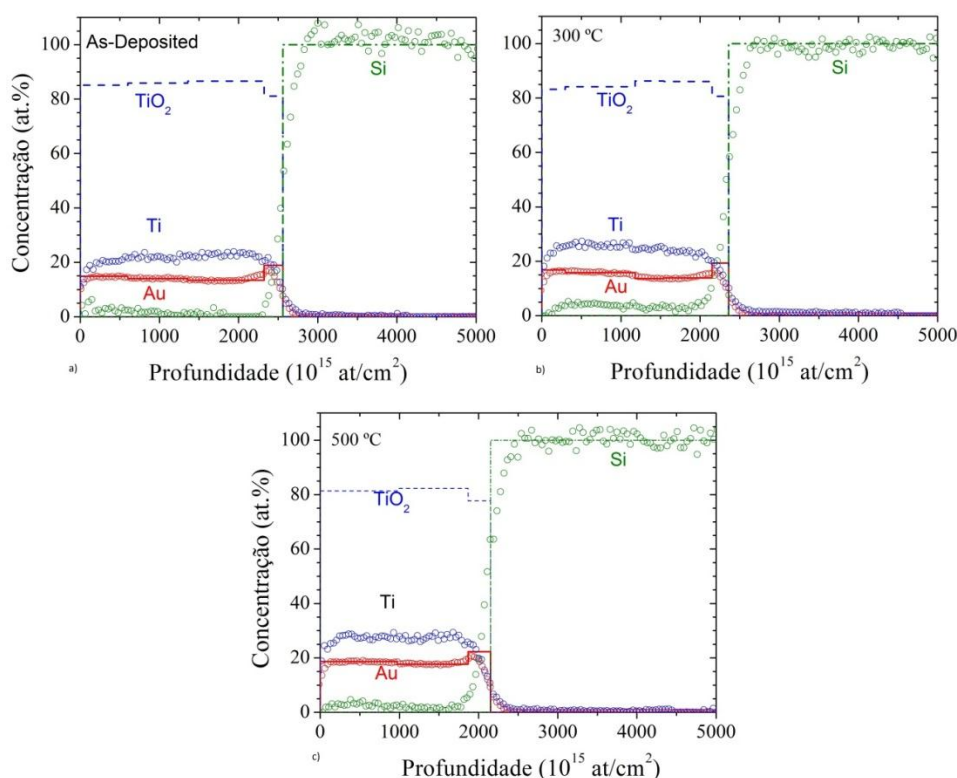


Figura 5.5 - Composição atômica estudada por RBS na série com 10 pellets de ouro: a) Como depositada, b) recozida 300°C, c) recozida 500°C

Em comparação com a série anterior, a que têm menos ouro (8 pellets, Figura 5.6) apresenta como esperado uma composição com um teor inferior de ouro, sendo neste

caso de cerca de 10%. Apenas foi feito o estudo da composição no estado como depositado, já que se verificou pelos resultados obtidos para a série anterior que a composição não se altera em função do recozimento térmico efectuado. Pode-se verificar igualmente que a relação O/Ti é também de cerca de 2, estimando-se que esta relação também não se altere em função dos recozimentos térmicos.

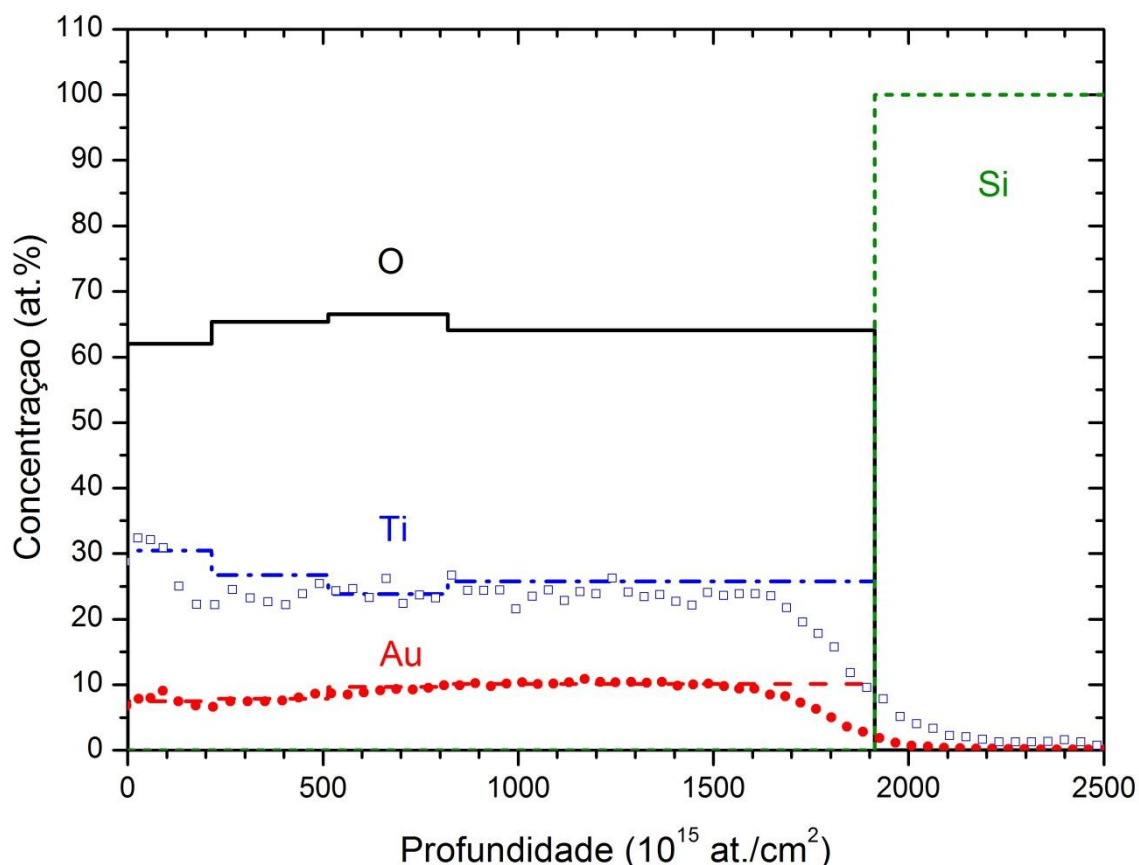


Figura 5.6 - Composição atômica estudada por RBS na série com 8 pellets de ouro (estado como depositada)

Na Tabela 5.1 são apresentados os resultados obtidos para a composição de cada uma das séries. A partir daqui será adoptada a nomenclatura de Série A ou B referindo-se à série com 15% e 10% de ouro atômico respectivamente.

Tabela 5.1 – Resultados da composição atômica obtidos para as duas séries depositadas

Série	Composição atômica
Série A (10 pellets de ouro)	15% de ouro
Série B (8 pellets de ouro)	10% de ouro

5.4 Espessura e morfologia

As medições da espessura dos revestimentos de cada uma das séries depositadas foram efectuadas numa superfície de fractura, substrato de silício, para cada uma das temperaturas em estudo (como depositado, 300°C, 500°C), com recurso a SEM.

Como se pode ver pela Figura 5.7, o revestimento presente nas amostras da série A mantêm uma espessura de cerca de 1,5µm, independentemente da temperatura de recozimento.

Morfologicamente torna-se evidente, analisando a Figura 5.7 que este revestimento apresenta uma estrutura compacta. É possível ainda verificar que não existem grandes modificações quando se passa do estado de como depositado para o de recozido a 300°C, no entanto começam a surgir ligeiras modificações no revestimento quando se efectua um recozimento a 500°C.

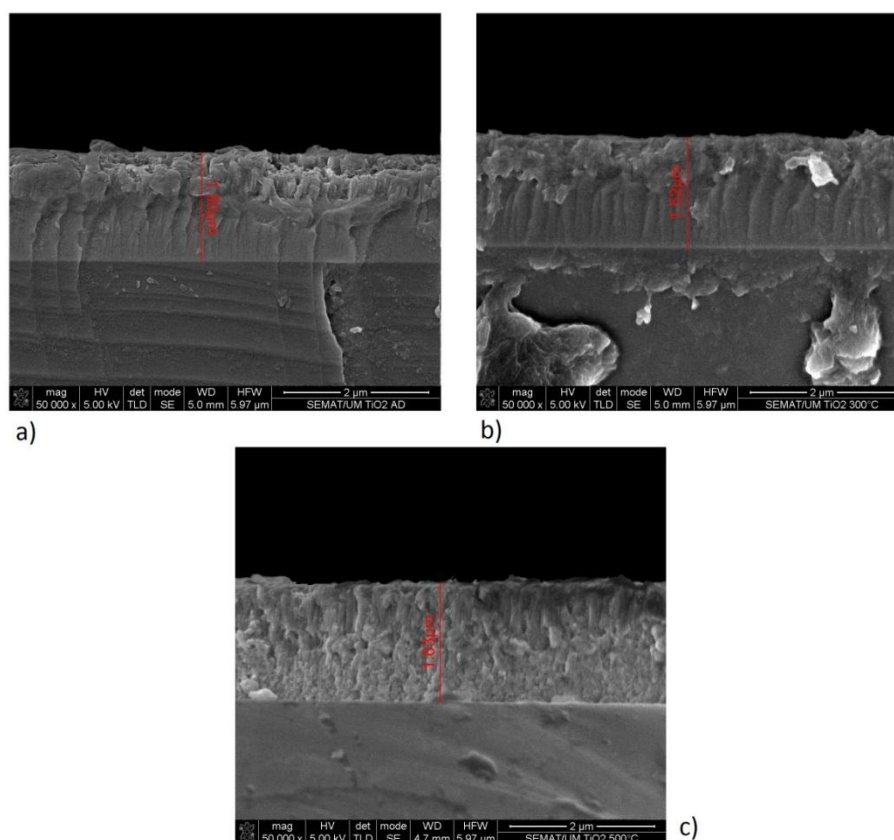


Figura 5.7 - Espessura do revestimento da série A: a) amostras como depositada, b) amostra recozida a 300°C, c) amostra recozida a 500°C

As amostras da série B, também medidas em SEM, e usando o mesmo tipo de substrato, silício de mostraram que esta série de amostras, apresenta uma menor espessura, cerca de 1,20 μm , apresentando assim uma espessura cerca de 20% menor do que a série que contém mais ouro.

Esta série B apresenta uma estrutura que não demonstra alterar-se em função dos diferentes recozimentos efectuados. No entanto, este tipo de estrutura é muito diferente da anterior, apresentando uma morfologia colunar, contrariamente à estrutura amorfa e compacta da série que contém mais ouro.

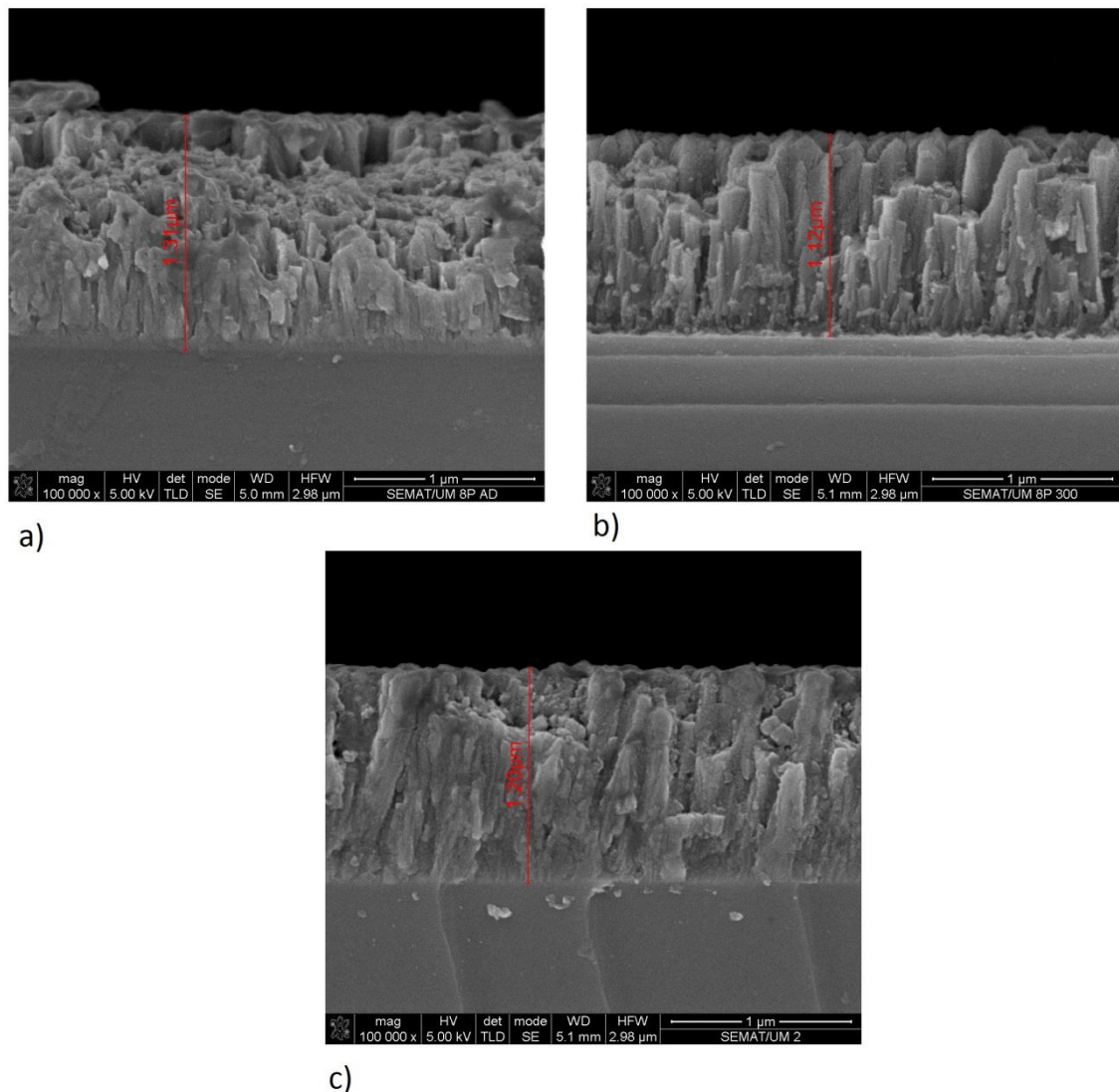


Figura 5.8 - Espessura do revestimento da série B: a) amostras como depositada, b) amostra recozida a 300°C, c) amostra recozida a 500°C

5.5 Caracterização estrutural: difracção de raios-X (XRD)

5.5.1 Série A

Através dos difractogramas obtidos por XRD foi possível perceber o efeito que o recozimento térmico tem no crescimento do grão. Pode observar-se, analisando a Figura 5.9 que em função dos recozimentos existe uma clara evolução do tamanho de grão.

Observando o difractograma verifica-se que o pico de ouro (111) que começa a manifestar-se após o recozimento de 300°C, torna-se cada vez mais pronunciado em função dos recozimentos térmicos, como resultado provavelmente da aglomeração dos átomos de ouro. Estes átomos de ouro que inicialmente são muito pequenos e dispersos tendem a juntar-se e a crescer devido ao fornecimento de energia durante os progressivos aumentos de temperatura dos recozimentos.

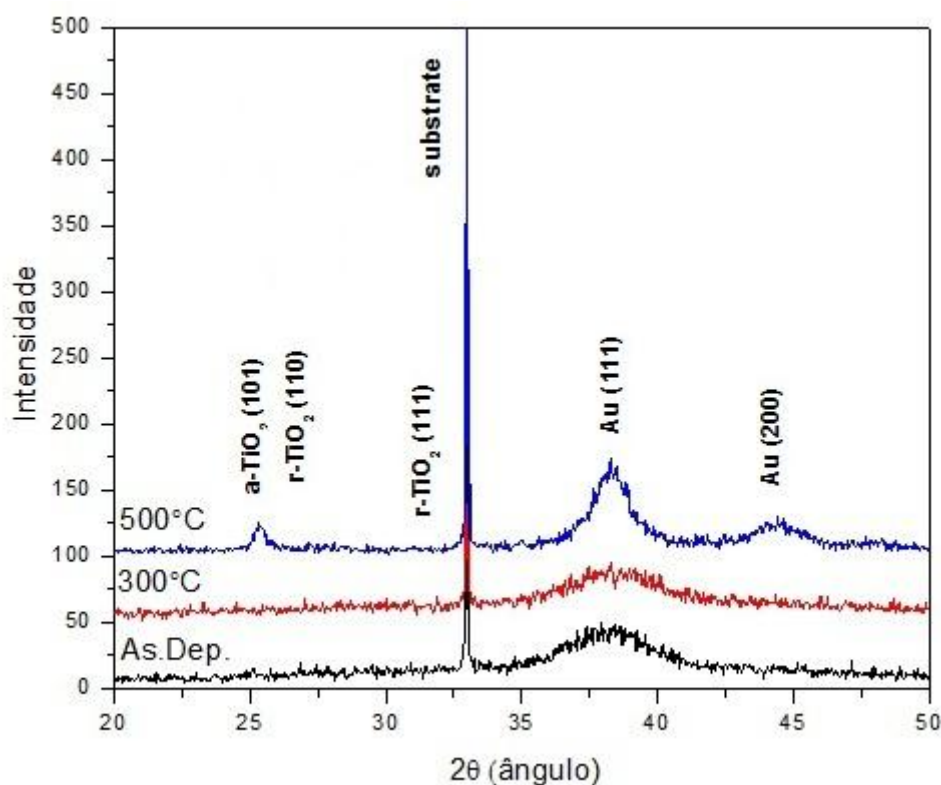


Figura 5.9 - Evolução do tamanho de grão, série A

5.5.2 Série B

Observando o difractograma (Figura 5.10) verifica-se que após o recozimento a 300°C existe uma alteração do tamanho de grão inicial e que este aumenta quando se efectua o segundo recozimento a 500°C. Verifica-se que o pico (111) e o (200) são os que se começam a manifestar com mais intensidade à semelhança da série anterior. Este crescimento deve-se, como na série anterior à aglomeração dos átomos de ouro presentes na matriz.

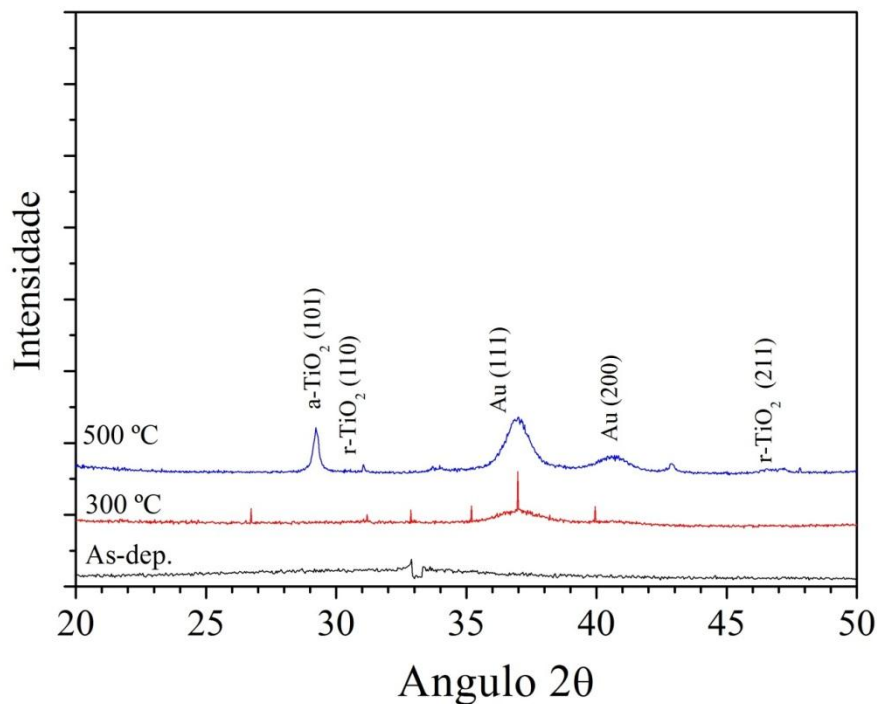


Figura 5.10 - Evolução do tamanho de grão, série B

5.6 Tamanho de grão

Os tamanhos de grão foram calculados analiticamente pela fórmula de Scherrer. Os resultados estão apresentados na Figura 5.11. Como se pode verificar apesar de os resultados obtidos serem bastante próximos o tamanho de grão da série B é sempre superior ao da série A e indicam um crescimento do grão em função da temperatura de recozimento. Verifica-se ainda que existe uma ligeira diminuição do tamanho de grão quando este é recozido a uma temperatura de 300°C. No entanto o tamanho do grão aumenta para quase o dobro quando o recozimento é efectuado a 500°C. Mais ainda,

verifica-se que efectuando o recozimento a 300°C na série A quase não existe variação do tamanho de grão, enquanto na série B já é evidente o aumento no tamanho de grão. Quando se efectua o recozimento a 500°C verifica-se um claro aumento do tamanho de grão, sendo a variação do tamanho não tão diferente como quando efectuado o recozimento a 300°C.

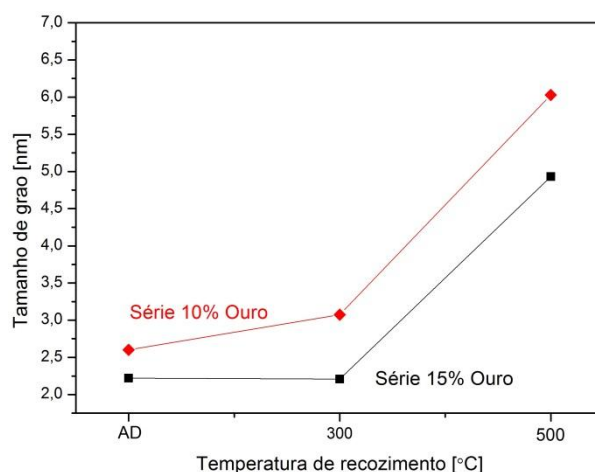


Figura 5.11 – Evolução do tamanho de grão das diferentes séries em função do recozimento térmico

5.7 Caracterização morfológica: Microscopia de transmissão de electrões (TEM)

Os resultados obtidos por TEM só foram efectuados na série A. Estes mostram uma clara evolução do tamanho de grão e da variação da estrutura cristalina. Inicialmente no estado como depositado verifica-se que existem alguns aglomerado de ouro, mas são muito reduzidos em número (Figura 5.12).

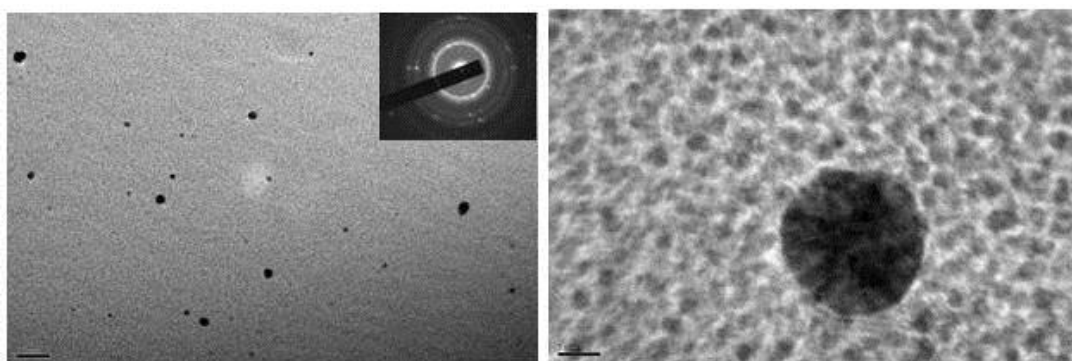


Figura 5.12 - Tamanho de grão das amostras no estado como depositado

Após o recozimento efectuado a 300°C (Figura 5.13) verifica-se o aparecimento de vários aglomerado de ouro, estes resultam do fornecimento de energia efectuado durante o recozimento.

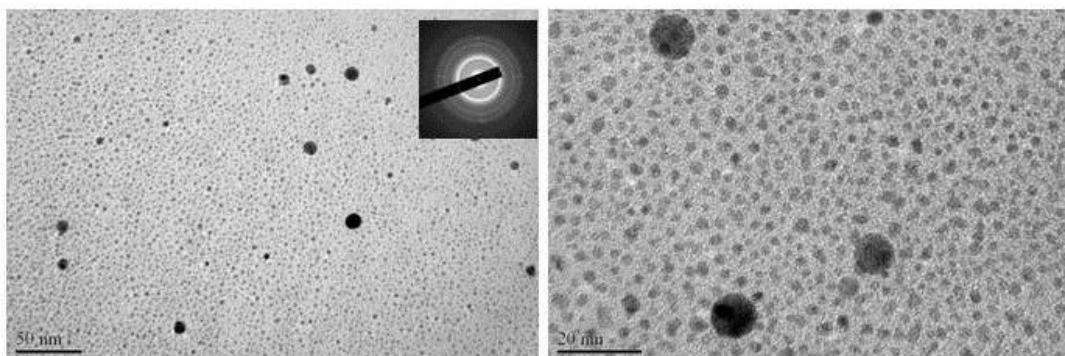


Figura 5.13 - Tamanho de grão das amostras no estado recozido a 300°C

Finalmente após o recozimento efectuado a 500°C observa-se que os aglomerado de ouro aumentaram muito de tamanho. Estes resultados confirmam os resultados obtidos por XRD. Esta evolução crescente do tamanho de grão poderão indicar variações no comportamento tribológico uma vez que um grão mais grosseiro tende a piorar as características mecânicas do filme.

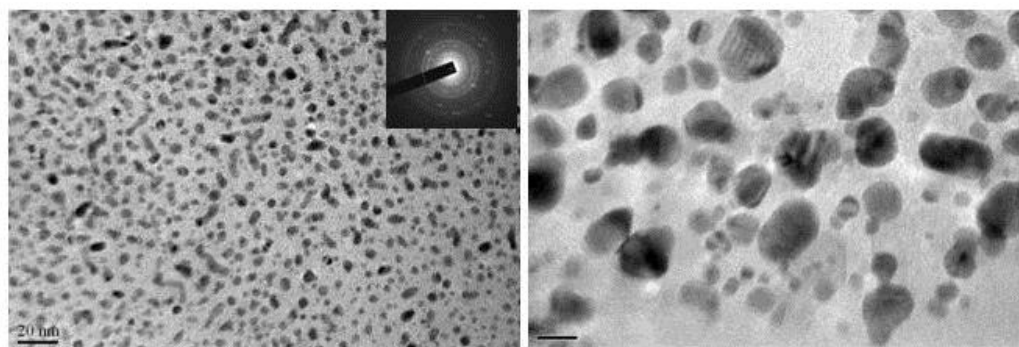


Figura 5.14 - Tamanho de grão das amostras no estado recozido a 500°C

5.8 Comportamento tribológico

Como já foi referido anteriormente os filmes finos estudados neste trabalho têm como principal objectivo a decoração de objectos. Como estes objectos vão ser utilizados no dia-a-dia vão estar sujeitos a contacto com outros corpos, de diferentes materiais, estando assim sujeitos a desgaste, riscagem etc.

Foram efectuados testes tribológicos nos substratos de ambas as séries sujeitas aos vários recozimentos. Desta forma consegue-se verificar se existem diferenças no comportamento entre as duas séries e de que forma o tratamento térmico pode influenciar este comportamento.

5.8.1 Evolução do coeficiente de atrito

Série A

A resposta tribológica em termos de coeficiente de atrito das amostras da série A nos estados como depositado e recozido foi caracterizada por diversos regimes (Figura 5.15). No início do teste foi atingido um patamar de regime estacionário com um baixo valor do coeficiente de atrito, ao qual se seguiu um regime de transição, sendo atingido por fim um patamar com um coeficiente de atrito mais elevado. No entanto nunca em nenhum dos testes o coeficiente de atrito chegou ao patamar do valor de atrito correspondente ao par próprio aço/aço (~ 0.70).

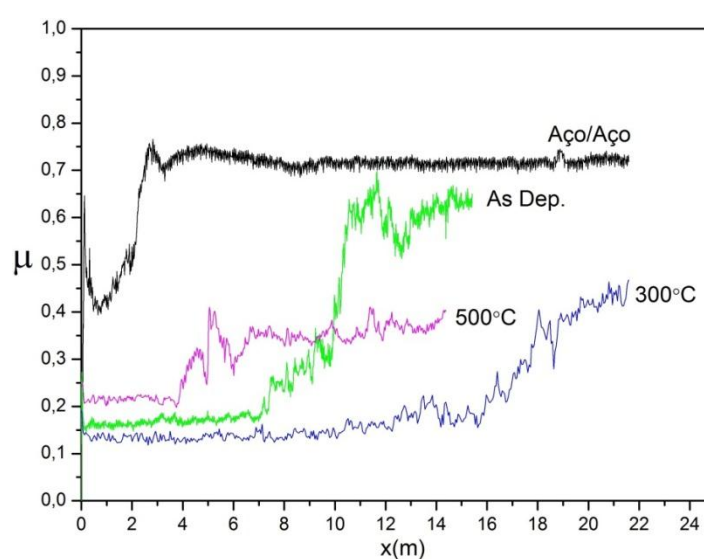


Figura 5.15 – Evolução do coeficiente de atrito no contacto com aço das amostras da série A em função da distância de deslizamento

Tal como se pode constatar pela observação do gráfico da Figura 5.15, apesar das amostras analisadas apresentarem um padrão semelhante na variação do coeficiente de atrito, cada uma das amostras evidencia um patamar de regime estacionário de baixo coeficiente de atrito, caracterizado por valores distintos, sendo a amostra recozida a 300°C a que apresenta o valor de atrito mais baixo de todos (Figura 5.16).

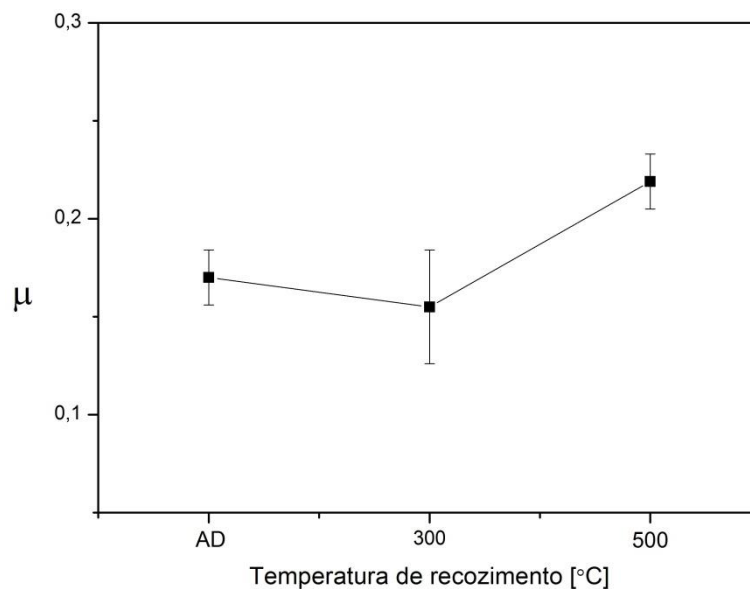


Figura 5.16 - Coeficiente de atrito em regime estacionário para diferentes temperaturas de recozimento

Tendo em consideração que o patamar inicial de atrito representa nestes tribosistemas um aspecto de grande relevância para o desempenho, em termos de utilização e interacção entre superfícies, e comparando os patamares iniciais obtidos, é possível concluir que a amostra recozida a 300°C apresenta o melhor comportamento em termos de atrito (Figura 5.16).

Por outro lado, a amostra recozida a 500°C é caracterizada pelas piores propriedades de atrito. Confirmando estas observações, o patamar de baixo coeficiente de atrito mantém-se durante uma maior distância de deslizamento para a amostra recozida a 300°C (~12,5 m) e é mais curto para a amostra recozida a 500°C (~4 m) (Figura 5.17).

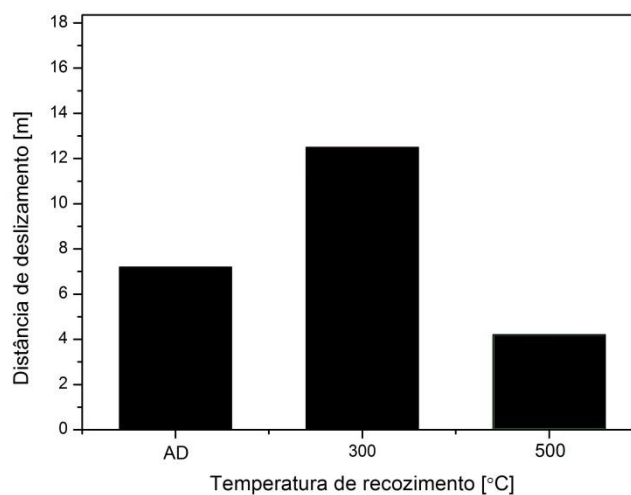


Figura 5.17 - Distância de deslizamento para o regime estacionário de baixo coeficiente de atrito para diferentes temperaturas de recozimento

Quanto à distância de deslizamento correspondente ao regime de transição de atrito (Figura 5.18) é maior para a amostra recozida a 300°C (~10 m) e mais curta para a amostra recozida a 500°C (~2m), sendo a amostra no estado como depositado a que apresenta um valor intermédio (~7m)

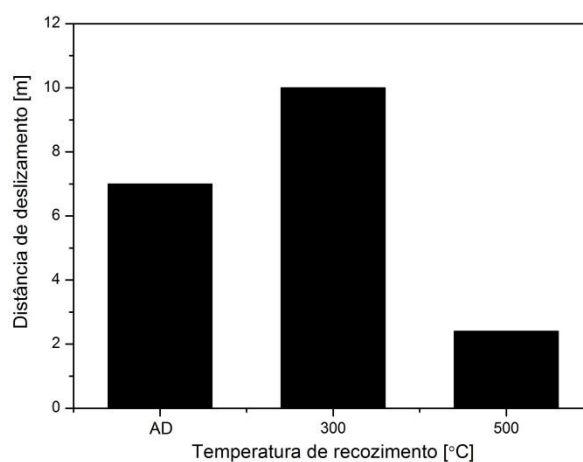


Figura 5.18 - Distância de deslizamento correspondente ao regime transitório para diferentes temperaturas de recozimento

Série B

O comportamento em termos de atrito para o deslizamento contra aço das amostras da série B nos estados como depositado e recozido foi caracterizado por um regime transitório inicial, seguido de um regime estacionário correspondente a valores elevados de atrito (Figura 5.19). Assim, apesar de nenhuma das amostras ter chegado ao valor do coeficiente de atrito do par aço/aço, o comportamento foi muito diferente do da série de amostras anterior. Com efeito, nestas amostras, não existe um patamar inicial com um valor mais baixo de atrito, manifestando-se desde os primeiros instantes do deslizamento um regime de transição e atingindo-se muito rapidamente o patamar de atrito elevado. Consequentemente, em termos de atrito, o comportamento desta série de filmes foi pior do que o comportamento da série A.

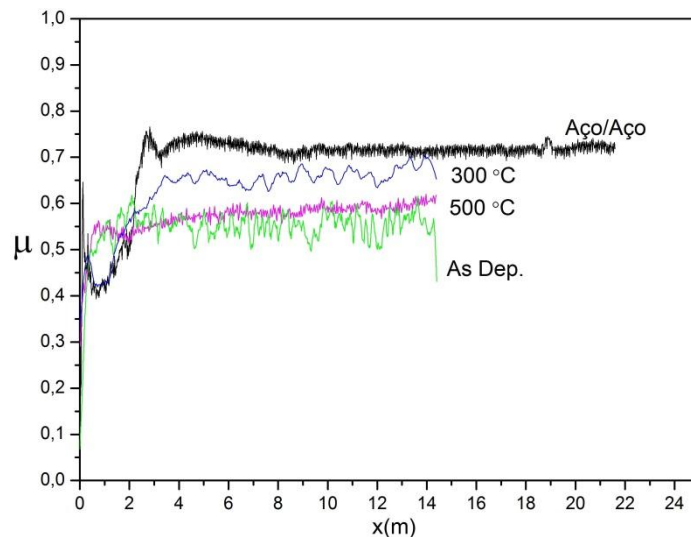


Figura 5.19 - Evolução do coeficiente de atrito no contacto com aço das amostras da série B em função da distância de deslizamento

A série B apresenta um padrão de comportamento de atrito diferente da série A anterior, o estado como depositado revela para a série B o valor mais baixo para o coeficiente de atrito (Figura 5.20). Constata-se que a amostra a 300°C é a que apresenta maior atrito (~0.65), a amostra a 500°C, um atrito intermédio.

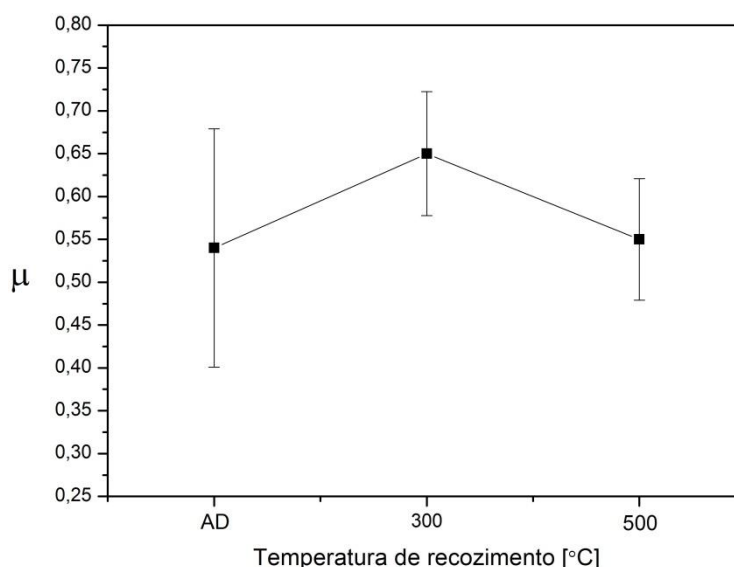


Figura 5.20 – Coeficiente de atrito em regime estacionário em função da temperatura de recozimento

O patamar inicial de atrito, representativo dos termos de utilização e interacção entre superfícies é muito reduzido. Com efeito, pode-se considerar que não existe.

A distância percorrida durante a fase de transição de regime de atrito contínua nestes filmes a ser maior para a amostra recozida a 300°C (~2,5m) e mais curta para a amostra recozida a 500°C (~1,6m) (Figura 5.21).

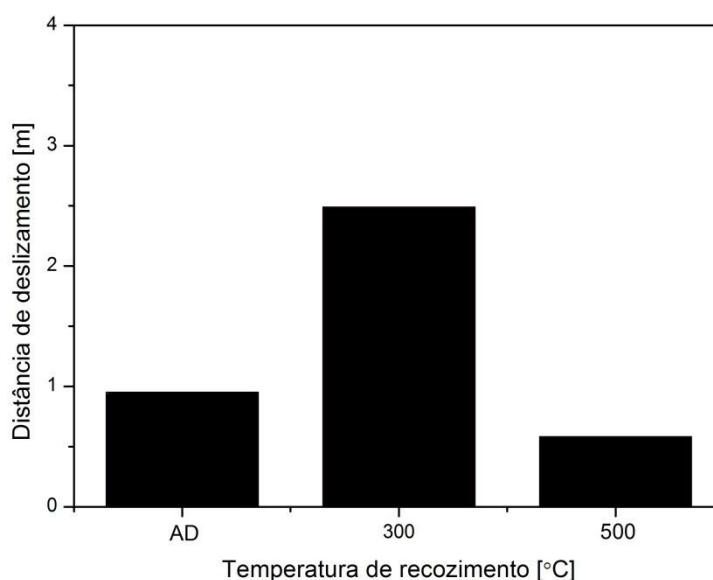


Figura 5.21 - Distância do regime transitório em função da temperatura de recozimentos

5.8.2 Mecanismos de desgaste

O comportamento do coeficiente de atrito pode ser explicado com base no modelo clássico de atrito caracterizado pela sobreposição de componentes mecânicas e químicas em que entre estas podem assumir particular importância os termos relativos à sulcagem e adesão. Para se realizar esta análise, a morfologia das superfícies desgastadas foram observadas em detalhe a fim de identificar os mecanismos predominantes de desgaste actuantes na interface de contacto em cada um dos regimes de atrito.

Mecanismos de desgaste da série A

Além dos testes de longa duração, correspondentes a valores de distância de deslizamento compreendidos entre 15 e 21 m (Figura 5.15), foram realizados testes de curta duração (3 m), por forma a se poder observar a formação das morfologias iniciais correspondentes ao primeiro patamar de baixo coeficiente de atrito onde garantidamente o desgaste do filme não atinge o substrato.

Como se pode observar na Figura 5.22, a superfície de desgaste da amostra no estado como depositado aparenta estar intacta, sem indícios de sulcos de desgaste ou de delaminação do filme. No entanto apresentam já a formação de tribocamadas aderentes dispersas, as quais tendem a crescer devido ao processo de agregação de material conforme se pode observar na micrografia de pormenor apresentada na Figura 5.22b).

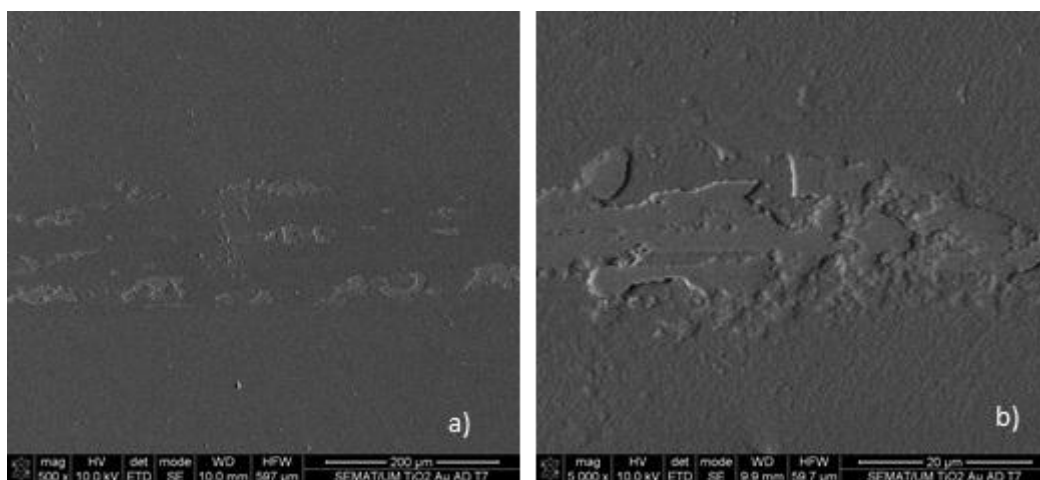


Figura 5.22 – Pista de desgaste resultante do teste de curta duração (3 m) na amostra da série A no estado como depositado.

a) aspecto geral; b) pormenor mostrando tribocamadas aderentes

Foi efectuada uma análise química por EDS, a qual permitiu confirmar que as tribocamadas presentes na pista de desgaste são constituídas maioritariamente por ferro e oxigénio, ou seja resultam do desgaste da esfera (Figura 5.23). Desta forma, na ausência de sulcos de desgaste, a resposta de atrito na amostra no estado de como depositado, é essencialmente determinada pela componente de adesão, resultando num valor relativamente baixo do coeficiente de atrito ($\sim 0,17$) (Figura 5.15).

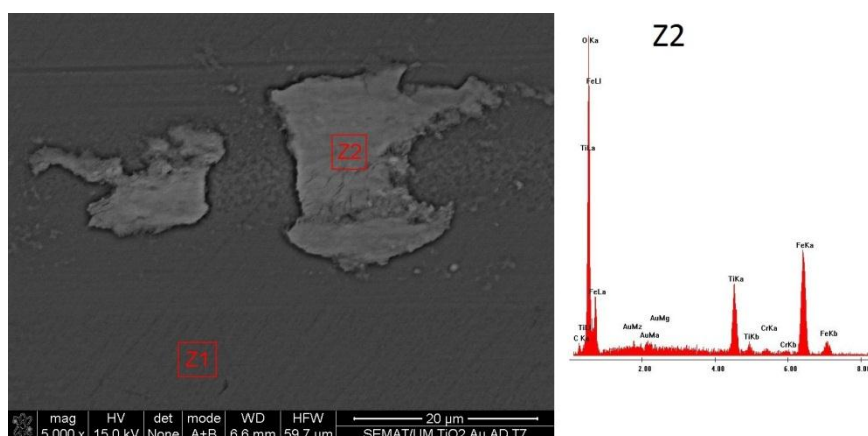


Figura 5.23 – Caracterização das tribocamadas presente na pista de desgaste da amostra como depositada resultante do teste de curta duração (3 m): a) micrografia evidenciando camadas aderentes, onde Z1 e Z2 significam zonas de análise EDS; b) espectro EDS correspondente à zona Z2 de análise

Passando para a amostra recozida a 300°C a Figura 5.24 mostra que a superfície de contacto do filme fino está preservada, sem qualquer indício de delaminação e mostrando apenas um sulco suave de desgaste (Figura 5.24b). A partir desta morfologia pode-se concluir que a superfície de desgaste da esfera também foi preservada e que consequentemente o tribosistema geral apresenta uma boa resposta em termos de desgaste durante a fase inicial do regime estacionário de baixo coeficiente de atrito.

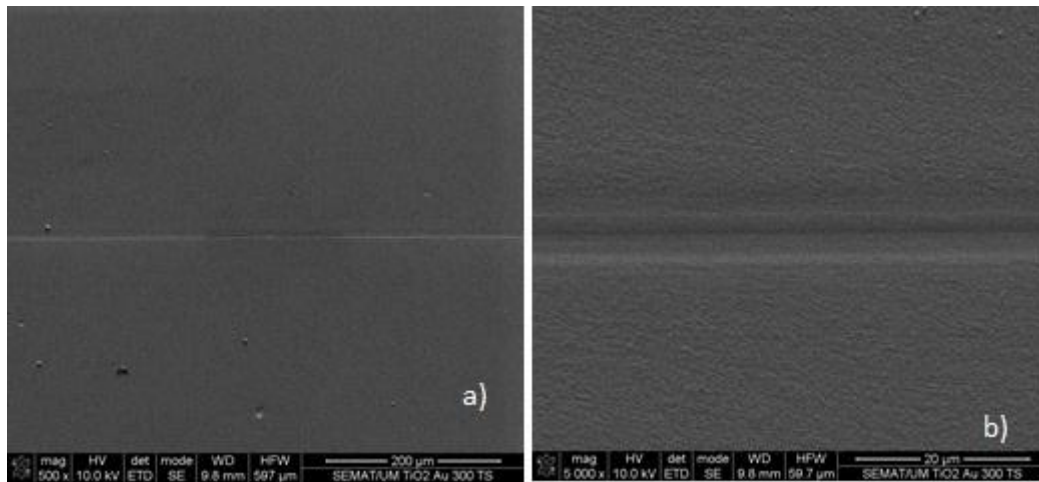


Figura 5.24 - Pista de desgaste resultante do teste de curta duração (3 m) na amostra da série A no estado recozido a 300°C:

a) aspecto geral; b) pormenor mostrando superfície preservada

Dado que não existe transferência de material da esfera para o filme fino e o mecanismo de sulcagem se encontra confinado a uma estreita e lisa marca de desgaste pode-se considerar que a componente de adesão do atrito é quase inexistente e que a componente de sulcagem tem uma intensidade moderada. Estas observações vêm justificar o mais baixo coeficiente de atrito observado durante o patamar estacionário inicial para a série de amostras em análise ($\sim 0,15$), Figura 5.15.

Por fim, no caso da amostra recozida a 500°C, foram encontradas diferenças significativas no aspecto morfológico na superfície de desgaste (Figura 5.25). Não existem tribocamadas aderentes, nem sulcos de desgaste, mas existe delaminação extensiva do filme fino como mecanismo de degradação superficial predominante. Esta delaminação precoce do revestimento dá origem a uma topografia superficial irregular dentro da pista de desgaste, a qual é caracterizada por zonas onde o substrato chega a ser visível, alternando com zonas onde ainda existem camadas de interface de transição aderentes ao substrato (Figura 5.25b). Assim, este filme fino apresenta o pior comportamento em termos de desgaste e, em conformidade, a distância de deslizamento mais curta do patamar inicial de baixo coeficiente de atrito (Figura 5.17). Por outro lado, a topografia irregular dentro da pista de desgaste implica um aumento da rugosidade superficial e, conseqüentemente, o aumento da componente mecânica de atrito, justificando deste modo, o valor mais elevado do coeficiente de atrito medido no patamar inicial ($\sim 0,22$) (Figura 5.15).

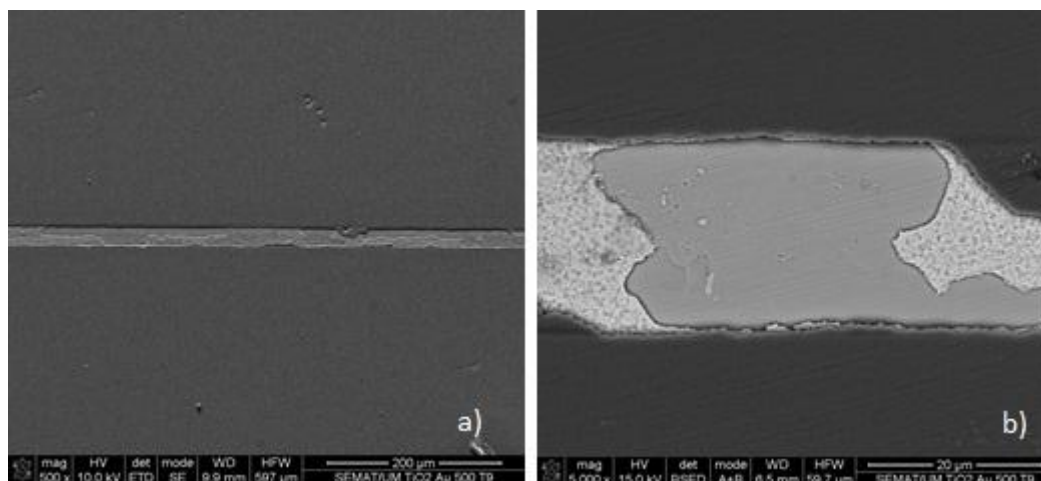


Figura 5.25 - Pista de desgaste resultante do teste de curta duração (3 m) na amostra da série A no estado recozido a 500°C:

a) aspecto geral; b) pormenor mostrando delaminação extensiva

Os testes de longa duração, correspondentes a distâncias de deslizamento entre 15 e 21 m, foram efectuados por forma a identificar os mecanismos de desgaste dominantes, que actuam na interface de contacto após o regime transitório para valores mais elevados de atrito e correlacionar o correspondente aspecto morfológico com os resultados de atrito apresentados na Figura 5.15.

A amostra no estado como depositada (Figura 5.26), evidencia a presença de algumas tribocamadas aderentes compactas ricas em ferro, dispersas pela pista de desgaste. Não se verifica a presença de delaminação no filme, mas a presença de sulcos de abrasão alinhados com a direcção do deslizamento são a característica em maior destaque (Figura 5.26b). Desta forma, a componente mecânica do atrito por sulcagem, assume maior importância e sobrepõe-se à componente de adesão. Assim, o coeficiente de atrito torna-se mais elevado ($\sim 0,62$), estando contudo ainda abaixo do valor do coeficiente de atrito obtido para o par aço/aço.

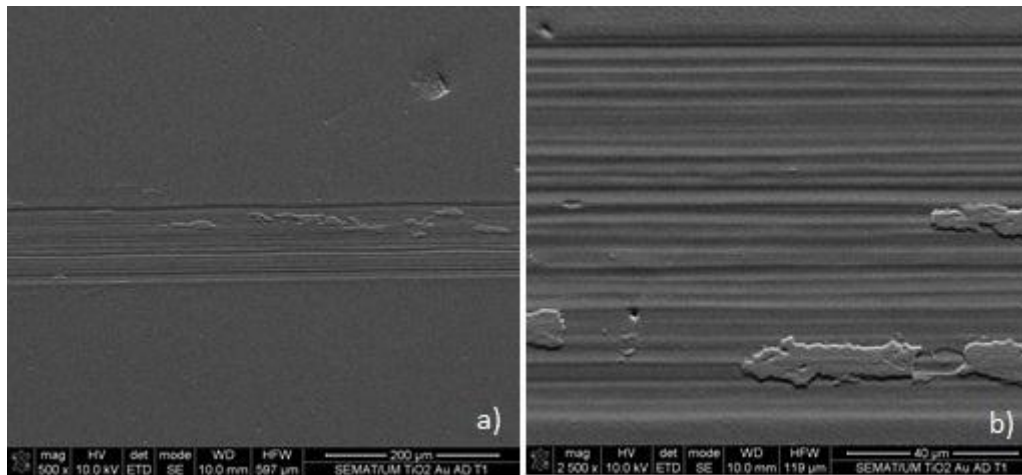


Figura 5.26 - Pista de desgaste resultante do teste de longa duração na amostra da série A no estado como depositado: a) aspecto geral; b) pormenor mostrando sulcagem e tribocamadas aderentes

A amostra recozida a 300°C (Figura 5.27) apresenta uma superfície relativamente preservada apesar da distância de teste mais longa de 21 m. À semelhança do que se verificou para a amostra no estado como depositado (Figura 5.26), não é observada delaminação do filme e, estão presentes algumas tribocamadas aderentes compactas e ricas em ferro, tal como comprovado pela análise EDS. No entanto, é visível uma região extensa plana e de aparência lisa, a qual limita a presença de sulcos de desgaste a uma região relativamente restrita (Figura 5.27b). Consequentemente, a componente mecânica de atrito por sulcagem assume menor importância para o contacto entre as superfícies do que na amostra no estado como depositado, atingindo-se um valor de coeficiente de atrito de apenas aproximadamente 0,45 (Figura 5.15).

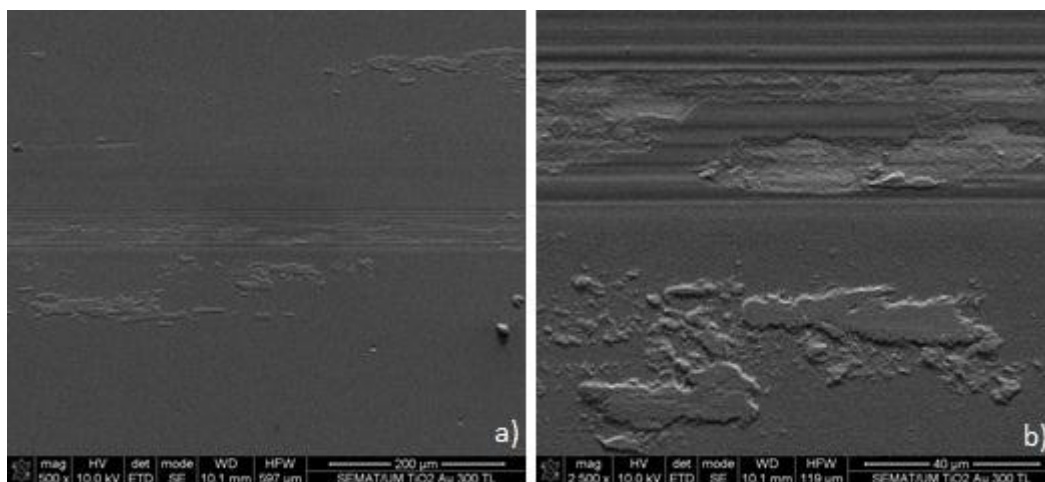


Figura 5.27 - Pista de desgaste resultante do teste de longa duração na amostra da série A no estado recozido a 300°C: a) aspecto geral; b) pormenor mostrando sulcagem e tribocamadas aderentes

No caso da amostra recozida a 500°C, a qual se caracterizou pela resposta tribológica mais pobre para o regime de atrito estacionário inicial, a superfície de desgaste após o teste de longa duração, correspondente a uma distância total de deslizamento de cerca de 15 m (Figura 5.15) evidencia delaminação extensiva, com a remoção total do filme (Figura 5.28a). A superfície de desgaste do substrato em aço mostra áreas lisas, alternadas com zonas com sulcos de desgaste por abrasão, juntamente com algumas tribocamadas aderentes dispersas. Estes aspectos particulares que envolveram o contacto com o substrato em aço resultaram no valor mais baixo medido após a fase de regime transitório (~ 0.35) (Figura 5.15).

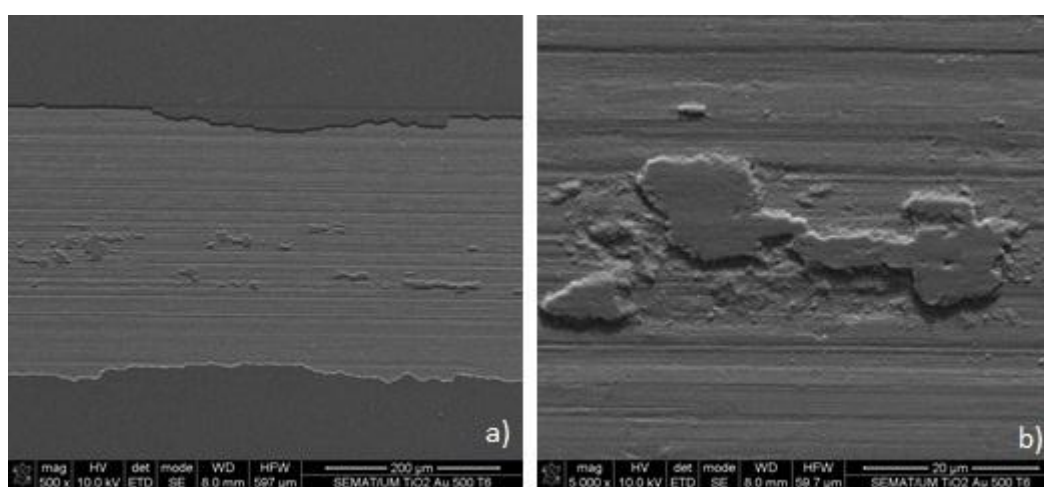


Figura 5.28 - Pista de desgaste resultante do teste de longa duração na amostra da série A no estado recozido a 500°C: a) aspecto geral evidenciando delaminação extensiva; b) pormenor mostrando tribocamadas aderentes

Mecanismos de desgaste da série B

Foram realizados testes de curta duração (2 m), por forma a se poder observar a formação das morfologias iniciais, correspondentes ao primeiro regime em que o atrito ainda era moderado.

Como se pode observar na Figura 5.29, a superfície da amostra no estado como depositado apresenta sulcos de abrasão quase imperceptíveis, bem como formação de tribocamadas (Figura 5.29b), as quais são compostas maioritariamente por ferro e oxigénio, ou seja resultam do desgaste da esfera.

A presença de sulcos de abrasão e de tribocamadas, numa fase inicial indicam que o desgaste desta amostra será bastante elevado e com uma evolução bastante rápida.

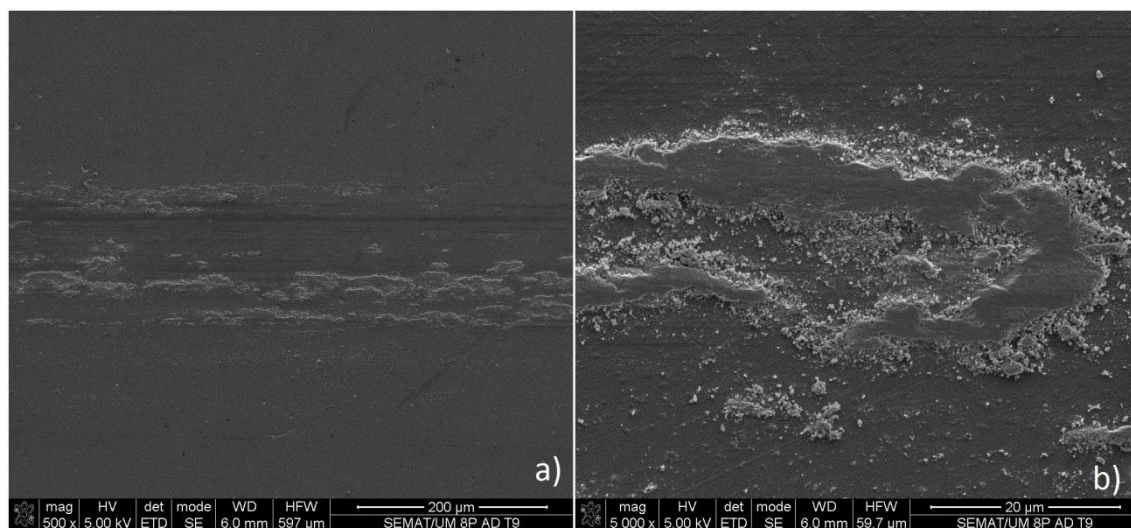


Figura 5.29 - Pista de desgaste do teste de curta duração (3 m) da amostra da série B no estado como depositado. a) aspecto geral; b) pormenor mostrando tribocamadas aderentes

Passando para a amostra recozida a 300°C a Figura 5.30 mostra que a superfície de contacto do filme fino está parcialmente preservada. São visíveis sulcos de abrasão, bem como a formação de tribocamadas. É possível verificar que a amostra apresenta um aspecto morfológico que indicia elevada rugosidade superficial (Figura 5.30c) do que as amostras da série anterior. A partir das morfologias apresentadas, conclui-se que já existe um desgaste inicial devido à conjugação de três factores, os sulcos de abrasão, a formação de tribocamadas e a rugosidade superficial mais elevada.

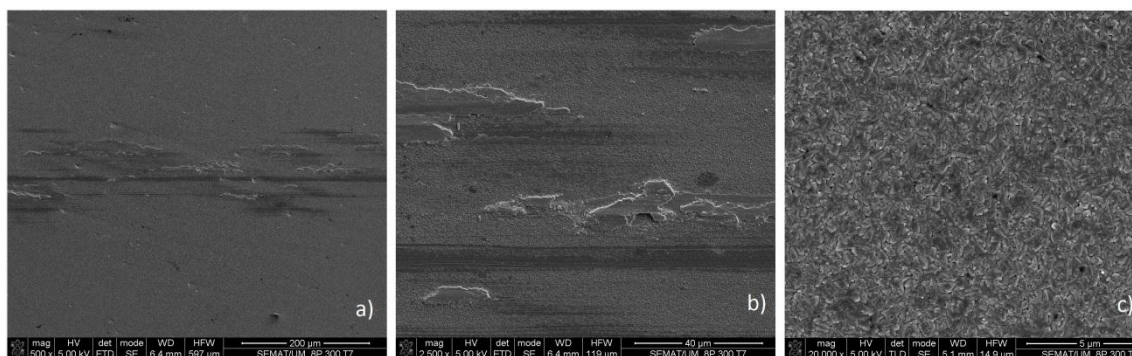


Figura 5.30 - Pista de desgaste do teste de curta duração (3 m) da amostra da série B no estado recozido a 300°C. a) aspecto geral; b) pormenor mostrando tribocamadas aderentes; c) pormenor evidenciando elevada rugosidade superficial

Por fim no caso da amostra recozida a 500°C, foram encontradas morfologias semelhantes de desgaste (Figura 5.31). Existem tribocamadas aderentes, sulcos de abrasão e também se verifica a rugosidade superficial elevada, como na amostra recozida a 300°C, verificando-se assim que ao apresentarem as mesmas características justificam os mesmos valores de atrito obtidos nesta fase (Figura 5.19).

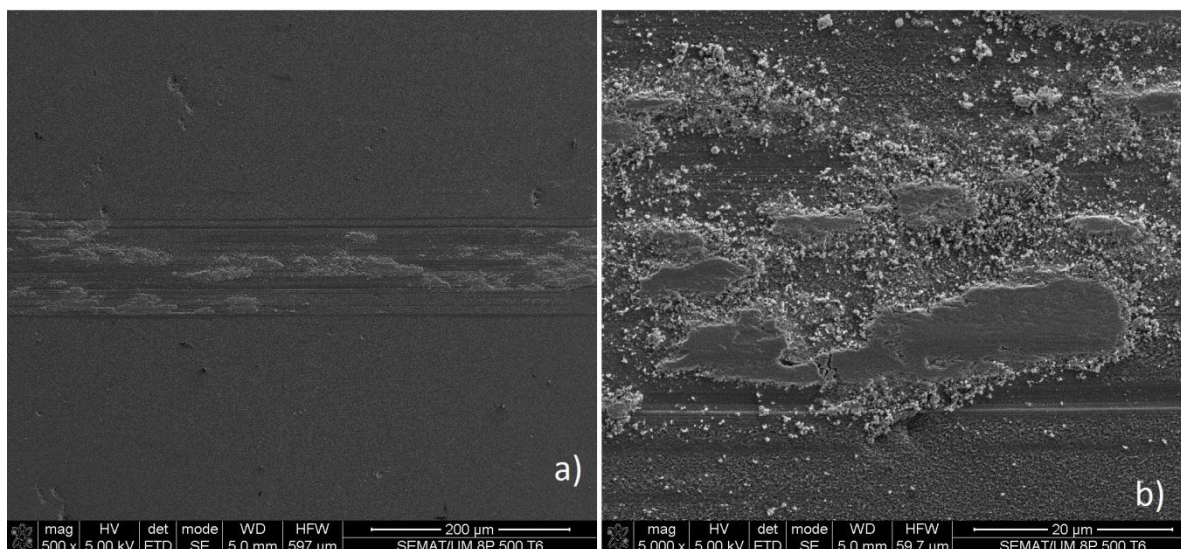


Figura 5.31 - Pista de desgaste do teste de curta duração (3 m) da amostra da série B no estado recozido a 500°C. a) aspecto geral; b) pormenor mostrando tribocamadas aderentes

Os testes de longa duração, correspondentes a distâncias de deslizamento de 14 m, foram efectuados por forma a observar de que forma os mecanismos iniciais afectam a superfície do filme após uma grande distância de deslizamento

A amostra no estado como depositada (Figura 5.32), evidencia a presença de algumas tribocamadas aderentes compactas, dispersas pela pista de desgaste, bem como a

presença de sulcos de abrasão. Não se verifica a presença de delaminação no filme, mas a presença de uma elevada rugosidade superficial é a característica em maior destaque (Figura 5.32b). Desta forma a componente mecânica da rugosidade superficial, assume maior importância e sobrepõe-se à componente de adesão. Assim, o coeficiente de atrito torna-se mais elevado ($\sim 0,55$), no entanto estando abaixo do valor do coeficiente de atrito obtido para o par aço/aço, mas sendo o valor obtido mais baixo quando se comparam as condições de tratamento dos filmes.

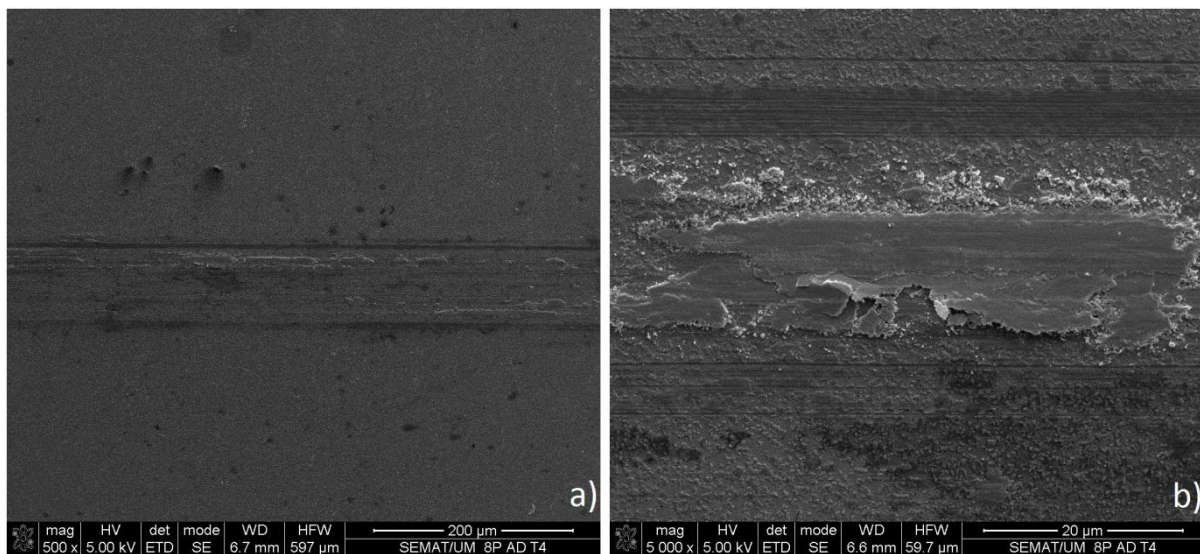


Figura 5.32 - Pista de desgaste do teste de longa duração da amostra da série B no estado como depositado. a) aspecto geral; b) pormenor mostrando tribocamadas aderentes

A amostra recozida a 300°C (Figura 5.33) apresenta uma superfície com grande concentração de tribocamadas ricas em ferro, bem como alguns sulcos de abrasão, não sendo observada delaminação.

A grande extensão superficial das tribocamadas limita a presença de sulcos de desgaste a uma região mais restrita (Figura 5.33b). Assim, comparativamente com a amostra no estado como depositado, a componente mecânica de atrito por sulcagem tem menos importância e é sobreposta pela componente de atrito por adesão, atingindo o valor de coeficiente de atrito mais elevado (0,65). Sendo de igual modo, praticamente o valor atingido para o teste de 2 minutos.

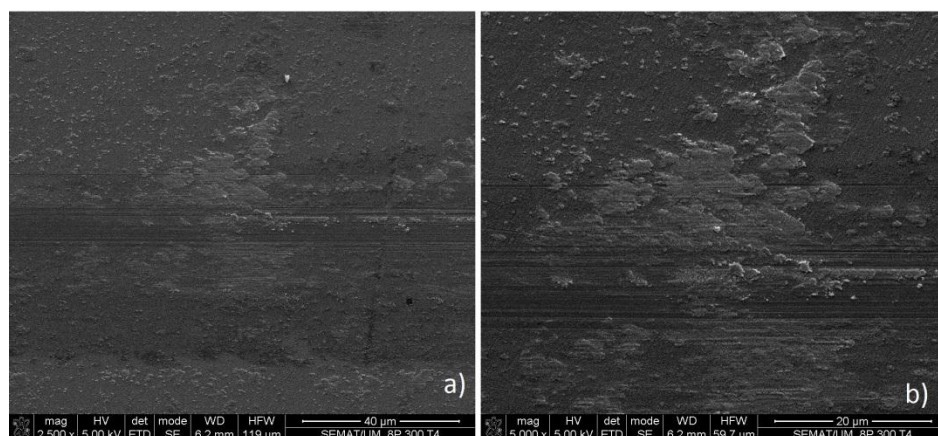


Figura 5.33 - Pista de desgaste do teste de longa duração da amostra da série B no estado recozido a 300°C. a) aspecto geral; b) pormenor mostrando tribocamadas aderentes

A amostra recozida a 500°C, apresenta um comportamento final semelhante à amostra no estado como depositado. Como se pode ver na Figura 5.34, existem tribocamadas presentes na superfície, bem como alguns sulcos de abrasão. No entanto a característica que está mais evidenciada é a rugosidade superficial elevada (Figura 5.34b). Devido à menor presença de tribocamadas, a componente mecânica de sulcagem, assume maior importância, atingindo-se desta forma um valor de atrito superior em relação à amostra no estado como depositado ($\sim 0,56$).

Conforme anteriormente mencionado, este valor de atrito já se verificava para 3 m de distância de deslizamento. Face aos resultados descritos, verifica-se que não existem grandes diferenças entre os ensaios de curta duração e entre os de longa duração. Desta forma mostra-se que se pode considerar o regime estacionário de baixo atrito quase inexistente e que se passa muito rapidamente para o regime de atrito elevado quase desde o início do ensaio (Figura 5.19).

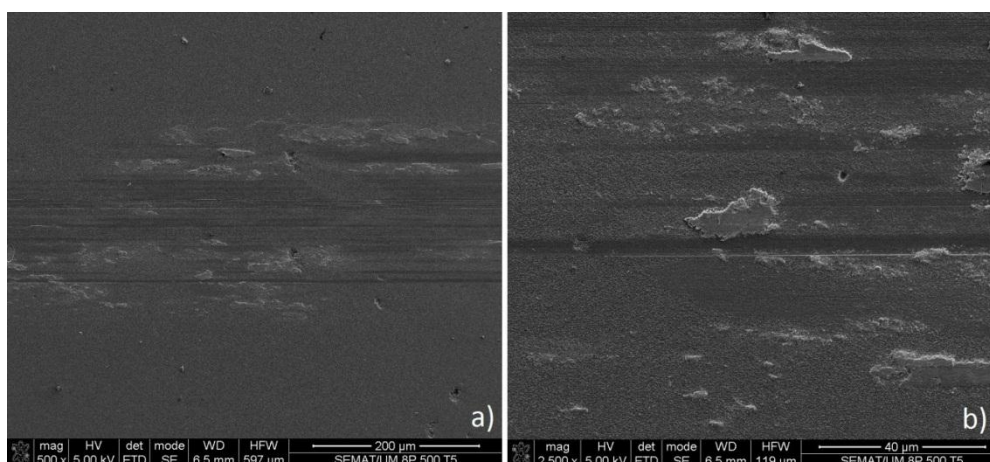


Figura 5.34 - Pista de desgaste do teste de longa duração da amostra da série B no estado recozido a 500°C. a) aspecto geral; b) pormenor mostrando elevada rugosidade superficial

5.8.3 Rugosidade Superficial

A partir dos dados obtidos por AFM foi possível determinar a rugosidade superficial das amostras antes e depois dos testes tribológicos. A Figura 5.35 apresenta a comparação dos resultados obtidos.

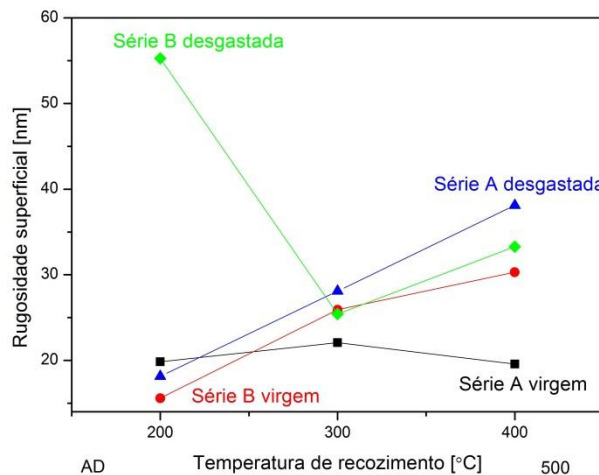


Figura 5.35 - Comparação da variação da rugosidade superficial das amostras analisadas

Como se pode observar pela Figura 5.35, inicialmente as zonas virgens da série A não apresentam grande variação de rugosidade superficial, indicando um bom polimento superficial do substrato. No entanto as zonas virgens da série com 10%, apresentam já uma variação significativa da sua rugosidade superficial, a qual se atribui ao efeito do polimento dos substratos, nem sempre bem conseguido.

Observa-se também dois comportamentos distintos para cada uma das séries. Para a série A verifica-se que após os testes existe uma variação da rugosidade superficial aumentando em função da temperatura de recozimento. No entanto para a composição B verifica-se que para o estado como depositado existe uma variação extrema da rugosidade superficial, que tende diminuir em função dos recozimentos térmicos.

Na Figura 5.36 o aspecto morfológico das 3 superfícies virgens é semelhante, o que prova os resultados de rugosidade semelhantes apresentados na Figura 5.35) Na Figura 5.37 evidencia-se que a amostra recozida a 300°C apresenta um aspecto mais liso e suave, o que comprova o menor desgaste, enquanto a amostra recozida a 500°C é que exhibe um aspecto mais irregular em termos topográficos, comprovando um desgaste mais elevado.

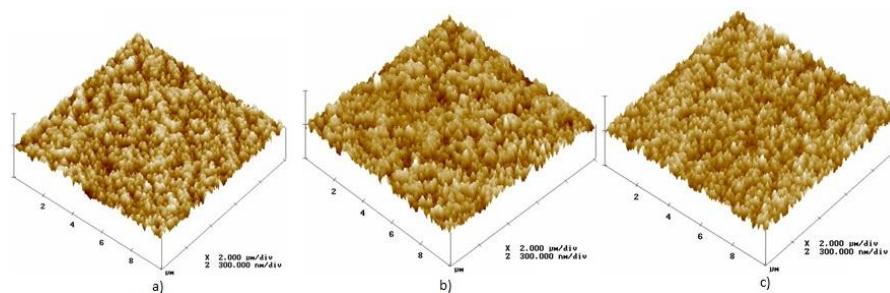


Figura 5.36 – Aspecto superficial das amostras não desgastadas da série A: a) como depositada, b) recozida 300°C, c) recozida 500°C

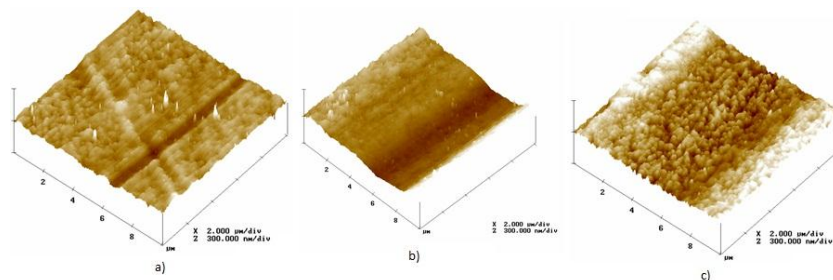


Figura 5.37 - Aspecto superficial das amostras desgastadas da série A: a) como depositada, b) recozida 300°C, c) recozida 500°C

Para as amostras da série B evidencia-se também a variação da topografia superficial e a diminuição da variação da topografia do estado inicial (Figura 5.38) em função do recozimentos (Figura 5.39).

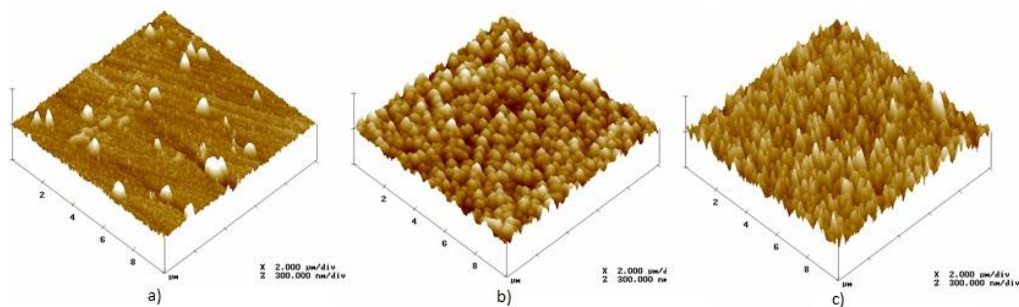


Figura 5.38 . Aspecto superficial das amostras não desgastadas da série B: a) como depositada, b) recozida 300°C, c) recozida 500°C

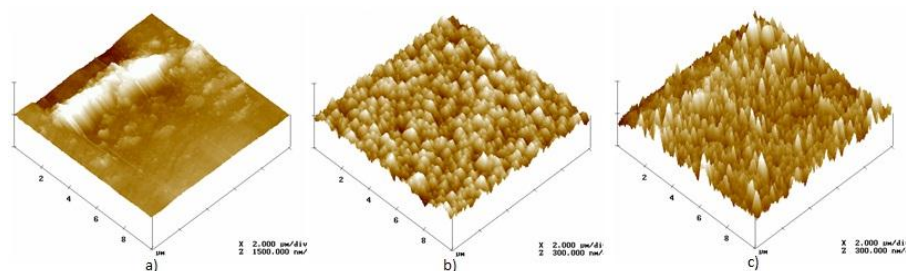


Figura 5.39 - Aspecto superficial das amostras desgastadas da série B: a) como depositada, b) recozida 300°C, c) recozida 500°C

5.8.4 Coeficiente de desgaste

Por forma a quantificar a taxa de desgaste dos revestimentos foram efectuados testes de curta duração (distância de deslizamento de 3 m). Estes tinham o propósito de efectuar pistas de desgaste cuja profundidade não fosse superior à espessura do filme fino. Porém, dadas as pistas de desgaste serem muito suaves, não foi possível determinar a perda de volume da superfície por métodos convencionais (pesagem ou perfilometria). Para determinar esta perda de volume recorreu-se a resultados obtidos por AFM, tornando desta forma possível obter uma estimativa para o coeficiente de desgaste dos filmes finos.

Série A

Verifica-se observando a Figura 5.40 que existem claramente diferenças no coeficiente de desgaste. O coeficiente de desgaste é superior para a amostra no estado recozido a 500 C, sendo que a amostra no estado recozido a 300 C apresenta o melhor comportamento.

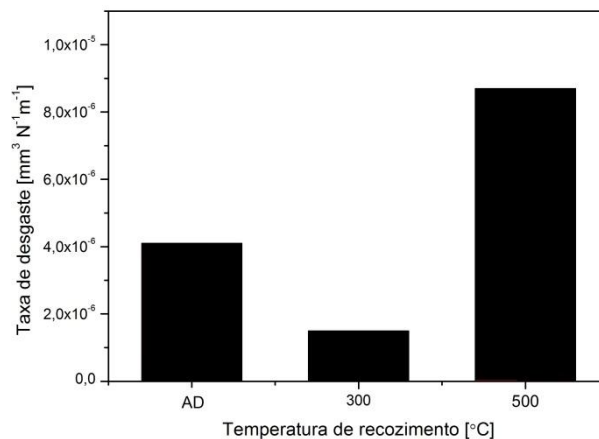


Figura 5.40 – Coeficiente de desgaste para os diferentes recozimentos térmicos da série A

O resultado obtido para a amostra no estado recozido a 300 C era esperado uma vez que o coeficiente de atrito verificado na Figura 5.15 era o mais baixo, além disso verificou-se pelas micrografias de SEM que a superfície estava conservada.

O coeficiente de desgaste intermédio verificado na amostra no estado como depositado é verificado pelas micrografias de SEM.

Por outro lado a amostra no estado recozido a 500°C apresenta um valor elevado do coeficiente de desgaste, o que era esperado uma vez que o filme evidenciava delaminação extensiva

Os resultados obtidos estão relacionados com o tempo de duração dos ensaios, isto é no contacto inicial das superfícies apenas as asperidades das superfícies estão em contacto, verificando-se maioritariamente nesta fase um desgaste das mesmas. Um ensaio mais longo evidenciaria melhor o comportamento do coeficiente de atrito, uma vez que seria mais realista o contacto das superfícies. No entanto um tempo elevado de teste poderia levar à remoção completa do filme fino o que não interessaria para caracterizar a taxa de desgaste.

Série B

Os resultados obtidos para a série B apresentam uma semelhança em comparação com a série A. Verifica-se que o menor coeficiente de desgaste é encontra-se na amostra no estado recozido a 300°C. No entanto nestas amostras o coeficiente de desgaste intermédio verifica-se para a amostra no estado recozido a 500°C e encontra o valor vais elevado no estado como depositado.

Estes resultados revelam um desgaste severo para a amostra no estado como depositado podendo ocorrer o mesmo tipo de fenómeno verificado para a série anterior.

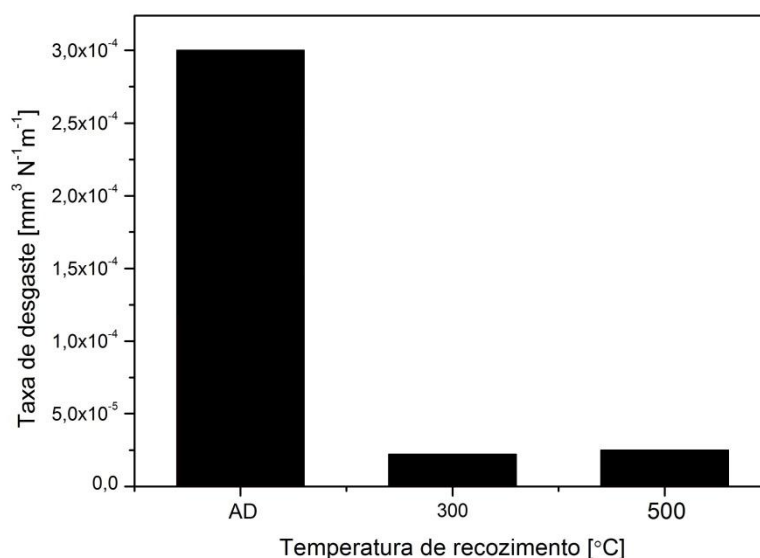


Figura 5.41 - Taxa de desgaste para a série B

6 CONCLUSÕES

Neste estudo foram depositadas por pulverização catódica reactiva duas séries de filmes finos com diferentes composições de um metal nobre, o ouro. Estas duas séries foram submetidas a tratamentos térmicos de recozimento a temperaturas de 300 e 500°C por forma a determinar a influência deste recozimento quer nas propriedades ópticas como nas mecânicas e tribológicas

Verifica-se que a composição com mais ouro tem uma cor escura e intrínseca, enquanto a série com menos ouro é mais transparente com algumas cores de interferência. Ao ser efectuado o recozimento térmico a série com mais ouro não sofre grande variação de cor, enquanto a série com menos ouro tende a ganhar um tom mais acastanhado e menos transparente.

As análises de composição demonstram a existência de dois tipos de amostras, uma série A com uma percentagem de ouro de cerca de 15% at. e uma série B com 10% at. Verifica-se que esta composição não varia em função dos diferentes recozimentos térmicos.

A série A apresenta uma morfologia amorfa no seu estado como depositado, a série B apresenta uma morfologia colunar. Sendo que a série A apenas sofre uma ligeira transformação na sua morfologia após o recozimento a 500°C. Em comparação a morfologia da série B não apresenta variações observáveis.

As análises à estrutura cristalina demonstram que na série A não existe variação significativa do tamanho de grão quando é efectuado o recozimento à temperatura de 300°C. No entanto quando se observaram os resultados obtidos para o recozimento efectuado a 500°C o tamanho de grão aumentou para mais do dobro.

Em comparação, na série B verifica-se que o tamanho de grão no estado como depositado é ligeiramente superior e aumenta progressivamente em função do recozimento térmico efectuado.

A caracterização tribológica demonstra que na série A existe um padrão de comportamento de atrito evidente. Independentemente do recozimento efectuado existe um regime estacionário inicial baixo, ao qual se segue um regime transitório que dá origem a um segundo regime estacionário com um valor mais elevado de coeficiente de atrito. No entanto existem diferenças evidentes no comportamento de cada um dos recozimentos. No estado como depositado verifica-se o padrão de base com os regimes

mencionados anteriormente. Quando submetido a um recozimento de 300°C verifica-se um melhoramento do comportamento tribológico, o regime estacionário inicial é mais longo e apresenta um valor mais baixo de coeficiente de atrito, verifica-se ainda uma longa fase de transição até ao valor máximo de coeficiente de atrito obtido para esta amostra.

Este comportamento do coeficiente de atrito é severamente alterado quando se efectua um recozimento a 500°C. Neste caso verifica-se uma diminuição brusca do regime estacionário inicial, sendo até inferior ao obtido para o estado como depositado. Além desta diminuição observa-se que este regime inicial apresenta o valor de coeficiente de atrito mais elevado. Verifica-se ainda que o regime de transição é mais curto quando o recozimento é efectuado a 500°C, apresentando no entanto um valor mais baixo do coeficiente de atrito no regime estacionário mais elevado.

A série B apresenta um padrão de comportamento completamente diferente. Aqui o regime inicial de baixo é quase inexistente, passando-se quase imediatamente para um regime estacionário com um elevado coeficiente de atrito.

Verifica-se calculando o coeficiente de desgaste que o coeficiente de desgaste é inferior quando as amostras se encontram no estado recozido a 300°C e que este é o mais baixo na série A.

Existe uma clara diferença no tamanho de grão para cada uma das séries, sendo maior o tamanho de grão para a série B. Em ambas as séries o tamanho de grão tende a crescer em função dos recozimentos térmicos, principalmente a 500°C.

O comportamento do coeficiente de atrito é completamente diferente entre as duas séries, no entanto o recozimento térmico a 300°C confere a cada uma das séries o melhor comportamento.

Pode-se concluir que a presença do ouro melhora as propriedades tribológicas do TiO₂, sendo que se consegue melhorar estas propriedades efectuando um recozimento a uma temperatura de 300°C.

BIBLIOGRAFIA

- [1] <http://catedraismedievais.blogspot.com>. [Online].
<http://catedraismedievais.blogspot.com/2008/04/vitrais-da-catedral-de-chartres.html>
- [2] H. Takele, H. Greve, C. Pocchstein, V. Zaporojtchenko, and F. Faupel, "Plasmonic properties of Ag nanoclusters in various polymer matrices," vol. 17, 2006.
- [3] E. Hutter and J.H. Fendler, "Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance," vol. 16, no. 19, p. 1685, 2004.
- [4] G. Walters and I.P. Parkin, "The incorporation of noble metal nanoparticles into host matrix thin films: synthesis, characterisation and applications," vol. 19, no. 5, 2009.
- [5] M. Torrell et al., "Development of new decorative coatings based on gold nanoparticles dispersed in an amorphous TiO₂ dielectric matrix," vol. 204, 2010.
- [6] J. Lian, L.M. Wang, R.C. Ewing, and L.A. Boatner, "Ion beam implantation and cross-sectional TEM characterization of Gd₂Ti₂O₇ pyrochlore," vol. B242, 2006.
- [7] C. Pacholski, A. Kornowski, and H. Weller, "Nanomaterials: site-specific photodeposition of silver on ZnO nanorods," vol. 43, no. 36, p. 4774, 2004.
- [8] Jih-Jen Wu and Chan-Hao Tseng, "Photocatalytic properties of nc-Au/ZnO nanorod composites," vol. 66, 2006.
- [9] Yuexiang Li, Yuanfang Hu, Shaoqin Peng, Gongxuan Lu, and Shuben Li, "Synthesis of CdS Nanorods by an Ethylenediamine Assisted Hydrothermal Method for Photocatalytic Hydrogen Evolution," vol. 113, 2009.
- [10] M.Z. Atashbar, H.T. Sun, B. Gong, W. Wlodarski, and R. Lamb, "XPS study of Nb-doped oxygen sensing TiO₂ prepared by sol-gel method," vol. 326, 1998.
- [11] R.M. Walton, D.J. Dwyer, J.W. Schwank, and J.L. Gland, "Gas sensing based on surface oxidation/reduction of platinum-titania thin films I. Sensing film activation and characterization," vol. 125, 1998.
- [12] M.G. Manera et al., "Optical gas sensing of TiO₂ and TiO₂/Au nanocomposite thin films," vol. 132, 2008.
- [13] F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis, and U. Kreibig, "The Optical Kerr Effect in Small Metal Particles and Metal Colloids: The Case of Gold," vol. 47, 1988.
- [14] K. Kim, H.B. Lee, J.K. Yoon, D. Shin, and K.S. Shin, "Ag Nanoparticle-Mediated Raman Scattering of 4-Aminobenzenethiol on a Pt Substrate," vol. 114, no. 32, 2010.

- [15] M. Torrell et al., "Functional and optical properties of Au:TiO₂ nanocomposite films: The influence of thermal annealing," vol. 256, 2010.
- [16] M. Torrell et al., "Nanoscale color control of TiO₂ films with embedded Au nanoparticles," vol. 64, no. 23, 2010.
- [17] E. Alves et al., "Structural and optical studies of Au doped titanium oxide films," 2011.
- [18] M. Torrell et al., "Tuning of the surface plasmon resonance in TiO₂/Au thin films grown by magnetron sputtering: The effect of thermal annealing," vol. 109, 2011.
- [19] R.C. Adochite et al., , vol. 5, 2011.
- [20] D. Dalacu and L. Martinu, "Spectroellipsometric characterization of plasma-deposited Au/fluoropolymer nanocomposite films," vol. 17, 1999.
- [21] Sunghun Cho et al., "Optical properties of Au nanocluster embedded dielectric films," vol. 377, 2000.
- [22] D. Dalacu and L. Martinu, "Spectroellipsometric Characterization of Plasma-deposited Au/SiO₂ Nanocomposite Films," vol. 87, 2000.
- [23] C.F. Bohren and D.R. Huffman, "Absorption and Scattering of Light by Small Particles," 1998.
- [24] J.M. Lackner, W. Waldhauser, R. Ebner, B. Major, and T. Schoberl, "Pulsed laser deposition of titaniumoxide coatings at room temperature - structural, mechanical and tribological properties," vol. 180, no. 181, 2004.
- [25] Y.X. Leng, J.Y. Chen, P. Yang, H. Sun, and N. Huang, "Structure and properties of passivating titanium oxide films fabricated by DC plasma oxidation," vol. 166, 2003.
- [26] Chi-Jen Chung et al., "Multifunctional arc ion plated TiO₂ photocatalytic coatings with improved wear and corrosion protection," vol. 203, 2009.
- [27] Yongjun Chen and D.D. Dionysiou, "Effect of calcination temperature on the photocatalytic activity and adhesion of TiO₂ films prepared by the P-25 powder-modified sol-gel method," vol. 244, 2006.
- [28] Roman Jaworski, Lech Pawlowski, Francine Roudet, Stefan Kozerski, and Fabrice Petit, "Characterization of mechanical properties of suspension plasma sprayed TiO₂ coatings using scratch test," vol. 202, 2008.
- [29] D.M. Kuo and K.H. Tzeng, "Growth and properties of titania and aluminum titanate thin films obtained by r.f. magnetron sputtering," vol. 420/421, 2002.
- [30] K. C. Lee, S. J. Lin, C. H. Lin, C. S. Tsai, and Y. J. Lu, "Size effect of Ag nanoparticles on surface plasmon resonance," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, pp. 5539-5342, Agosto 2008.
- [31] forum ancient coins. [Online]

<http://www.forumancientcoins.com/numiswiki/view.asp?key=cage%20cup>

- [32] M. Quinten, *Optical Properties of Nanopartivle Systems: Mie and Beyond.*: Wiley-VCH, 2011.
- [33] S. Volz, *Thermal Nanosystems and Nanomaterials.*: Springer, 2010.
- [34] Motonori Tamura and Kanao Fukuda, "Properties and tribologica behavior of Ti(C,N) coatings deposited by reactive Ion Plating," *Advanced Materials and technical research laboratories*, 1993.
- [35] Wei-min Liu, Yun-xia Chen, Guan-Tao Kou, Tao Xu, and D.C. Sun, "Characterization and mechanical/tribological properties of nano Au–TiO₂ composite thin films prepared by a sol–gel process," *WEAR*, pp. 994-1000, 2003.
- [36] Milton Ohring, *The Materials Science of thin films.*: Academic press, 2002.
- [37] P. Williams, "The Sputtering process and sputtered ion emission," *Surface Science*, vol. 90, no. 2, pp. 588-634, Dezembro 1979.
- [38] [Online]. <http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/3280/3/Cap%C3%ADtulo%202.pdf>
- [39] S. M. Rosnagel, J. J. Cuomo, and W. D. Westwood, *Handbook of plasma processing technology fundamentals, etching, deposition and surface interactions.*: William Andrew, 1990.
- [40] Mauro Biccierini, Angelo Davalli, Rinaldo Sacchetti, and Sauro Paganelli, "Colorimetric analysis of silicone cosmetic prostheses for upper-limb," vol. 42, no. 655-673, 2005.
- [41] scritube. [Online]. <http://www.scritube.com/limba/engleza/technical/OPTICAL-FIBERS-INDUSTRIAL-EQUI1822110159.php>
- [42] glowing-greenstuff. [Online]. <http://glowing-greenstuff.blogspot.com/>
- [43] (2010, Oct.) wikipedia. [Online]. http://en.wikipedia.org/wiki/Rutherford_backscattering_spectrometry
- [44] Carlos J.M. Tavares, "Caracterização estrutural e mecânica de multicamadas de TiN/ZrN depositadas por PVD," 1997.
- [45] Reimer ludwig, "Scanning Electron Microscopy: Physics of Umage Formation and Microanalysis," 1998.
- [46] John Sibilia, "A guide to Materials Characterization and Chemical Analysis," 1996.
- [47] Carlos Sá, "Morphologic, microstructural and microanalytic characterization by scanning," 2007.
- [48] Donald M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*. New Jersey: Noyes Publication, 1998.
- [49] David Bowen, "Microscopy of Materials: Modern imaging Methods using electron, X-Ray and Ion Beams," 1975.

- [50] Terry Alford, Leonard Feldman, and James Mayer, "In fundamentals of Nanoscale Film Analysis," 2007.
- [51] J. H. Hafner, *Probes in scanning microscopies*, Bharat Bushan, Ed.: Nanotribology and Nanomechanics, 2005.
- [52] A. Schirmainsen, B. Anczykowski, and H. Fuchs, *Dynamic force microscopy*, Bharat Bushan, Ed. Berlin: Springer-Verlag, 2005.
- [53] F. J. Giessibl, "AFM path to atomic resolution," *Material Today*, vol. 8, no. 5, pp. 32-41, maio 2005.
- [54] G. W. Stachowiak and A. W. Batchelor, *Engineering Tribology*, 2nd ed.: Butterworth-Heinemann, 2001.
- [55] I. M. Hutchins, *Tribology: Friction and wear of Engineering Materials.*: Butterworth-Heinemann, 2003, vol. Metallurgy & Materials Science.
- [56] C. Mathew Mate, *Tribology on the small scale: a botton up approach to friction, lubrication and wear*. New York: Oxford University press, 2008.
- [57] (2011, Oct.) mardre. [Online].
http://www.mardre.com/homepage/mic/tem/samples/colloid/sln_samples/sln_dispersion_cryo_tem2.html
- [58] (2011, Outubro) Wikipedia. [Online].
http://pt.wikipedia.org/wiki/Microsc%C3%B3pio_eletr%C3%B4nico_de_transmiss%C3%A3o
- [59] N.P. Barradas, C. Jeynes, and R.P. Webb, "Simulated annealing analysis of Rutherford backscattering data," vol. 71, 1997.
- [60] A.R. Ramos, A. Paúl, L. Rijniers, M.F. da Silva, and J.C. Soares, "Measurement of (p,p) Elastic Differential Cross- Sections for C, N, O, Al and Si in the 0.5-2.5 MeV," vol. B190, 2002.
- [61] H.K. Pulker, "Coatings on Glass," 1999.
- [62] Y.M. Sung and H.J. Kim, "Thin Solid Films," 2007.
- [63] M. Okada, M. Tazawa, P. Jin, Y. Yamada, and K. Yoshimura, "Vacuum," vol. 80, no. 732, 2006.
- [64] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, and J. Photochem, *Photobiol. C Photochem.*, 2000.
- [65] Edward V. Barnat and Lu Toh-Ming, *Pulsed and Pulsed Bias Sputtering: PRinciples and aplications*. Massachusetts: Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [66] Seshan Krishna, *Handbook of Thin Films Deposition Processes and Techniques - Principlies, Methods, Equipments and Aplications*. New York: Noyes Publicationa, 2002.
- [67] Aicha Elshabini and Fred D. Barlow, *Thin Film Technology Handbook*. New York: McGraw-Hill, 1997.
- [68] Donald Leonard Smith, *Thin-Film Deposition: Principles and Practice.*: McGraw Hill.
- [69] [Online]. <http://fecico2010atomodeciencia2i.blogspot.com/2010/10/fenomenos-opticos-reflexao-e->

refracao_07.html

- [70] Rolf G. Kuehni, *Color: An Introduction to Practice and Principles*. New York: Wilye-Interscience, 1996.
- [71] Rolf G. Kuehni, *Color: An Introduction to Practice and Principles*. Vol. 2. New Jersey: Wiley-Interscience, 2004.
- [72] Carlor Tavares, "Caracterização estrutural e mecânica de multicamadas de TiN/ZrN depositadas por PVD," 1997.
- [73] (2011, Oct.) [Online]. http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_3_MET_PMI-2201.pdf
- [74] B.D. Cullity and S.R. Stock, *Elements of X-ray diffraction.*: Prentice Hall, 2001.
- [75] pin on disk. [Online]. pinondisk.com
- [76] Wikimedia Commons. (2010, Outubro) Wikipedia. [Online]. http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Austenite_ZADP.jpg